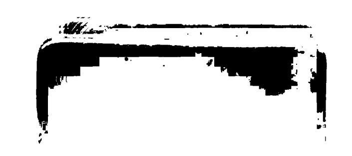
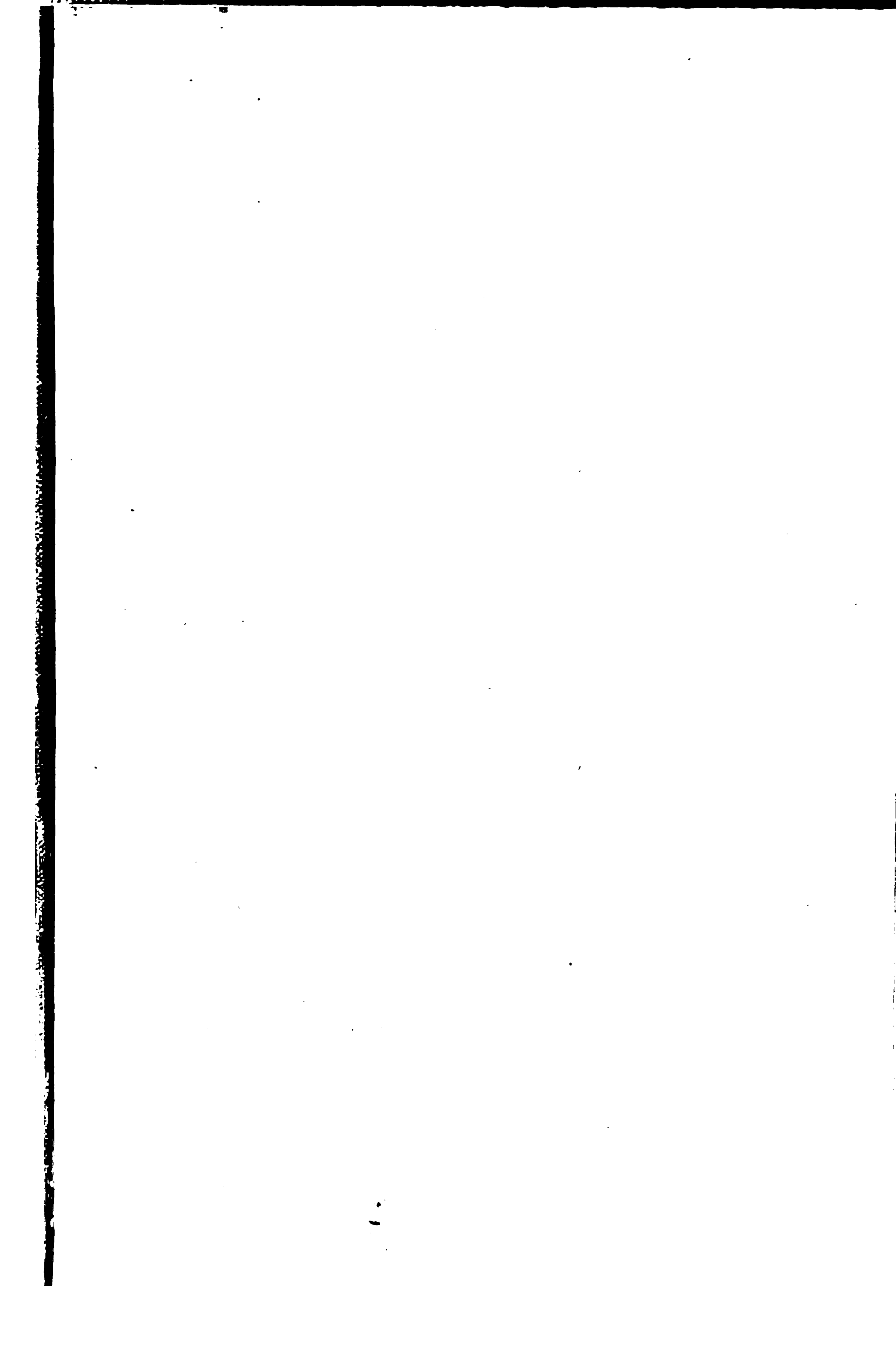












Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Manchester), **F. Soddy** (Glasgow), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

Sir William Ramsay in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Aachen.

Achter Band — 1. Heft

No. 29

Ausgegeben am 13. April 1911.



LEIPZIG

VERLAG VON S. HIRZEL

1911

Manuskripte für das Jahrbuch sind an die Redaktion: Professor Dr. J. Stark in Aachen, Lütticherstr. 189 zu senden.

Inhalt.

Das Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik erscheint in Heften. 4 Hefte bilden einen Band zum Preise von 20 Mark. Abonnementspreis bei direkter Zusendung im Inland M. 20.80, im Ausland M. 21.40.

Mit einer Beilage der Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig, Curie, Die Radioaktivität. Deutsche Ausgabe.

Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Manchester), **F. Soddy** (Glasgow), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

Sir William Ramsay in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Aachen.

Achter Band

1911

Mit 81 Figuren im Text und auf 5 Tafeln

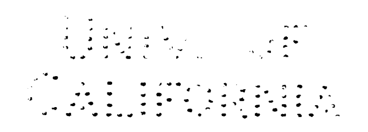
LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1911

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Berichte.

Literatur der Elektronik.



Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

8. Band. Jahr 1911. Heft 1.

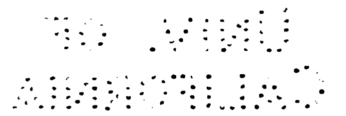
Originalabhandlungen.

Eine Eigentümlichkeit spektraler Energiekurven.

Von **W. W. Coblentz.**

In einer früheren Mitteilung habe ich unter dieser Überschrift die Methoden erörtert[1]), die man benutzt, um die Wellenlänge des Emissionsmaximums in den spektralen Energiekurven der schwarzen Strahlung zu ermitteln. Ich habe auf den Umstand aufmerksam gemacht, daß der Wert λ_{max}, den man aus den weit voneinander liegenden Werten von λ_1 und λ_2 erhält, wenn man die Lösung der Wienschen Gleichung benutzt, größer ist als der aus nahe bei λ_{max} gewählten Werten für λ_1 und λ_2 gewonnene. Ich habe einen langen und komplizierten Korrektionsfaktor abgeleitet, durch dessen Anbringung diese gleichmäßige Abnahme zu einem ziemlich konstanten Werte von λ_{max}, unabhängig von der Wahl der Werte für λ_1 und λ_2, und unabhängig von der Temperatur führte. Dieser Korrektionsfaktor hat sich ungeachtet seiner Anwendbarkeit bei allen Temperaturen als eine Täuschung erwiesen. Er deutete an, daß die Beziehung $\lambda_{max} T$ nicht bei allen Temperaturen konstant sein könne. Um zu veranschaulichen, wie schön dieser Korrektionsfaktor die verschiedenen Werte zu einem konstanten Werte machte, habe ich in Tabelle I ein Rechnungsbeispiel mitgeteilt. In dieser Tabelle gibt die Spalte 1 die Lage von λ_1 an. Spalte 2 enthält den Wert für λ_{max}, wie er sich aus dem ersten Gliede der Gleichung (1) meiner früheren Arbeit ergibt, die ihrerseits aus der einfachen Wienschen Gleichung hervorgeht. In Spalte 3 ist der durch Anbringung des zweiten Gliedes der eben erwähnten Gleichung korrigierte Wert angegeben. Bei dieser Versuchsreihe befand sich der schwarze Körper dicht am Spektrometerspalt, und die Energie war sehr stark. Es war daher möglich, die Energiekurve in sehr großem Maßstabe zu

1) W. W. Coblentz, dieses Jahrb. 7, 125, 1910.



zeichnen, und die Wellenlängen konnten bis auf die dritte Dezimalstelle direkt aus der Kurve abgelesen werden.

Tabelle I.

λ_1 in μ	λ_{max} in μ (beobachtet)	λ_{max} in μ, (nach Gleichung (1) meiner früheren Arbeit korrigiert)
1,150	2,261	2,222
1,250	2,260	2,227
1,300	2,256	2,226
1,357	2,251	2,223
1,400	2,250	2,223
1,460	2,249	2,224
1,550	2,237	2,215
1,940	2,230	2,214

Mittel: $\lambda_{max} = 2{,}221\ \mu$

$T = 1335^0$

$\lambda_{max} T = 2965.$

Die Werte von $\lambda_{max} T$ waren gewöhnlich von der Größenordnung 2980 bis 3000, und es bestand der Verdacht, daß wegen der Nähe des schwarzen Körpers am Spalt Strahlung von seiten der kälteren Seitenwände des schwarzen Körpers — trotz aller Vorsichtsmaßregeln, die ich angewendet hatte, um dies zu verhindern — in das Spektrometer gelangen könnte. Ich habe deshalb mehrere neue Reihen spektraler Energiekurven mit einem neuen Vakuumbolometer aufgenommen, wobei der schwarze Körper in einiger Entfernung vom Spektrometerspalt stand. Ich entwarf mit Hilfe von Spiegeln ein Bild von der strahlenden Wand des schwarzen Körpers auf den Spektrometerspalt. Das ganze optische System war eingeschlossen, und die Feuchtigkeit und die Kohlensäure wurden fortgeschafft, um einer Absorption vorzubeugen. Bei dieser Anordnung konnte weniger Energie in den Apparat eintreten, und daher konnte die Energiekurve nicht in solch großem Maßstabe gezeichnet werden wie in der früheren Arbeit, so daß die Wellenlängen nur bis auf die zweite Dezimalstelle unmittelbar abgelesen werden konnten (siehe Tabelle II). Diese Anordnung bot aber die Gewähr dafür, daß nur Strahlung von einem kleinen Teile der Ofenwandung in das Spektrometer eintrat, und das war ein wichtiger, bemerkenswerter Punkt.

Zweck der vorliegenden Mitteilung ist, auf den Umstand aufmerksam zu machen, daß die Gleichung in der früheren Arbeit falsch ist, sowie einige vorläufige Daten anzugeben, die sich auf die neue Reihe

von 14 mit einem Vakuumbolometer erhaltenen spektralen Energiekurven gründen. Das Vakuumbolometer besaß einen Halbkugelspiegel, um es „schwarz" zu machen. Die Werte von λ_{max} wurden in der nachstehend zu beschreibenden Weise ermittelt. Das Ermittlungsverfahren stammt von Herrn Dr. E. Buckingham, der es demnächst selbst ausführlich beschreiben wird.

Der Wert von λ_{max} läßt sich nicht unmittelbar aus der Planckschen Gleichung erhalten. Man kann aber einen Wert dafür aus der Wienschen Gleichung erhalten, vorausgesetzt, daß man für denselben Wert des Emissionsvermögens E eine Beziehung zwischen den λ auf diesen beiden Kurven finden kann. Diese Beziehung lautet

$$\lambda' = \lambda\left[1 + \frac{\lambda}{\frac{c_2}{T} - \alpha\lambda}\left(\frac{1}{e^{c_2/\lambda T} - 1}\right)\right], \tag{1}$$

wo sich λ' auf den Punkt auf der Wienschen Kurve bezieht und λ auf den Punkt mit demselben Emissionsvermögen auf der Planckschen (beobachteten) Kurve. Aus der Wienschen Gleichung ergibt sich:

$$\lambda'_{max} = \frac{(\log\lambda_2' - \log\lambda_1')\,\lambda_1'\lambda_2'}{(\lambda_2' - \lambda_1')\log e}, \tag{2}$$

und schließlich erhält man die Wellenlänge maximaler Emission, λ_{max}, auf der Planckschen Kurve aus der Gleichung

$$\lambda_{max} = 1{,}00678\,\lambda'_{max}. \tag{3}$$

Die Differenz zwischen λ_1 und λ_1' (Plancksche Kurve — Wiensche Kurve) ist zu vernachlässigen, und wir haben es nur mit λ_2 und λ_2' auf der langwelligen Seite der spektralen Energiekurve zu tun.

In der Praxis nimmt man an, daß sich die beobachtete Energiekurve der Planckschen Gleichung anpaßt, und setzt die beobachteten Werte für λ_2 in die Gleichung (1) ein, aus der man dann λ_2' berechnet. Diesen Wert von λ_2' (mit dem beobachteten $\lambda_1 = \lambda_1'$) setzt man dann in Gleichung (2) ein, die den Wert von λ'_{max} auf der Wienschen Kurve liefert. Schließlich reduziert man das λ'_{max} (den Mittelwert für alle Werte von λ_1 und λ_2', gewöhnlich für 6 bis 8, siehe Tabelle II) wieder nach Gleichung (3) auf die beobachtete (Plancksche) Kurve. Wenn sich nun die beobachtete Kurve der Planckschen Gleichung anpaßt, so müssen die einzelnen Werte von λ'_{max} innerhalb der Versuchsfehlergrenzen dieselben sein. Mit anderen Worten: Die gleichförmig abnehmenden Werte von λ_{max}, die wir früher bei irgendeiner Temperatur beobachtet haben, müssen nunmehr konstant sein (siehe Tabelle II). Dies hat sich für ein Bereich von 700° bis 1400° C als richtig ergeben. Die Tabelle II enthält ein willkürlich gewähltes Bei-

spiel, bei dem sich die Werte von λ_2 (die λ_1 sind nicht angeführt) über ein außergewöhnlich weites Bereich bewegen. In dieser Tabelle gibt Spalte 1 den Wert von λ_2 auf der beobachteten normalen spektralen Energiekurve nach Anbringung der Korrektion für die Absorption durch die Silberspiegel; Spalte 2 gibt den zugehörigen Wert von λ_2' auf der theoretischen Wienschen Kurve; Spalte 3 gibt den Wert von λ_{max} unter Verwendung des beobachteten Wertes von λ_2 (Spalte 1) in der Wienschen Gleichung (Gleichung 2); Spalte 4 endlich enthält den Wert von $\lambda'_{max} = 1{,}95\,\mu$, wie er sich auf Grund der Gleichung (2) auf der Wienschen Kurve ergeben würde. Die Wiensche Kurve ist aber nicht die beobachtete Kurve, und somit ist schließlich der wahre Wert nach Gleichung (3)

$$\lambda_{max} = 1{,}0068\,\lambda'_{max} = 1{,}963\,\mu.$$

Da

$$T = 1504^0$$

ist, so ist

$$\lambda_{max}\,T = 2950$$

und

$$c_2 = 2950 \times 4{,}965 = 14600.$$

Die Werte in Spalte 4 der Tabelle II sind so genau, wie die Ablesung der Werte von λ_1 und λ_2 aus der spektralen Energiekurve möglich ist. Der versuchsweise ermittelte Wert des Mittels aus 14 Energiekurven ist

$$\lambda_{max}\,T = 2944,$$

also ungefähr derselbe Wert, den Lummer und Pringsheim beobachtet haben. Diese Übereinstimmung ist eine zufällige, denn Lum-

Tabelle II.

1. λ_2 in μ (beobachtet)	2. λ_2 in μ (nach Gleichung (2)	3. λ_{max} in μ	4. λ'_{max} in μ (nach Gleichung 2)
6,60	6,03	1,998	1,953
5,35	5,01	1,994	1,951
4,88	4,61	1,993	1,950
4,16	3,98	1,985	1,953
3,58	3,46	1,971	1,945
2,28	2,26	1,960	1,952
			Mittel: 1,950 μ

Wahrer Wert: $\lambda_{max} = 1{,}0068\,\lambda'_{max} = 1{,}963\,\mu$.

$T = 1504^0$ abs.

$\lambda_{max}\,T = 2950$.

$c_2 = 2950 \times 4{,}965 = 14600$.

mer und Pringsheim haben nicht die neuesten und besten Werte für die Brechungsindizes benutzt, die Paschen sowie Langley und seine Mitarbeiter erhalten haben.

Übrigens würde der Wert von $\lambda_{max} T = 2940$ von Lummer und Pringsheim näher an 2965 liegen, wenn sie den Umstand berücksichtigt hätten, daß der außerordentlich niedrige Wert von $\lambda_{max} T = 2814$ nicht mit den übrigen zusammengenommen werden darf, ohne daß man ihm bei der Mittelbildung ein anderes Gewicht beilegt.

Zum Schlusse möchte ich hinzufügen, daß die oben angegebenen Daten anscheinend einen bündigen Beweis für die Gültigkeit der Planckschen Gleichung in dem untersuchten Temperatur- und Spektralbereich erbringen.

Washington, D. C., im Juli 1910.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 4. August 1910.)

Die Dichte des Nitons („Radiumemanation") und die Zerfalltheorie.

Von R. Whytlaw Gray und Sir William Ramsay.

Mit 1 Figur.

Nach der Zerfalltheorie der radioaktiven Umwandlung geht sekundlich eine bestimmte Anzahl von Radiumatomen in Trümmern; jedes einzelne Atom entwickelt dabei ein α-Teilchen, und dieses wird schließlich zu einem Heliumatom; dabei läßt es leichtere Moleküle zurück, die dann das als „Radiumemanation" oder „Niton" bekannte Gas bilden. Die Identität zwischen dem α-Teilchen nach Verlust seiner elektrischen Ladung und dem Heliumatom ist von Rutherford und Geiger überzeugend nachgewiesen worden. Durch Messungen, die Ramsay und Soddy über das Volumen des aus Niton entwickelten Heliums angestellt haben, und aus solchen, die Dewar über das Volumen des Heliums ausgeführt hat, das aus Radium entstanden ist, welches sich mit seinen Zerfallsprodukten im Gleichgewicht befand, durch diese Messungen ist es überaus wahrscheinlich geworden, daß bei jeder der aufeinanderfolgenden Umwandlungen vom Radium zum Radium D aus jedem Atom nur ein α-Teilchen ausgetrieben wird.

Wenn man nun an der Ansicht festhält, daß das Radiumatom beim Zerfall zu Niton sich in nur zwei Teile spaltet, von denen einer das α-Teilchen ist, dann ist das Atomgewicht des entstehenden Nitons 226,4 — 4 = 222,4. Andererseits kann man die Annahme machen, daß sich das zerfallende Radiumatom in drei oder mehr Bestandteile spalte, und zwar, wenn man eine Spaltung in drei Teile annimmt, in Helium und in zwei andere Körper von höherem Atomgewicht. Seiner größeren Masse wegen könnte das schwerere Teilchen unterhalb der kritischen Geschwindigkeit ausgeschleudert werden, die zur Ionenbildung in Luft erforderlich ist, und es könnte seinerseits nicht radioaktiv sein. Wenn das der Fall wäre, so würde sich seine Anwesenheit in festem Zustande nahezu sicher der Wahrnehmung entziehen. Es gibt keinen direkten Gegenbeweis gegen eine derartige Annahme, denn von keinem der Produkte des Radiumzerfalles ist das Atomgewicht bestimmt worden. Nur das Experiment kann diese Frage nach dem wahren Atomgewicht des Nitons lösen. Angesichts des äußerst kleinen Volumens, daß man von diesem Gase aus einer verhältmäßig großen Gewichtsmenge Radium gewinnen kann, ist das Experiment aber keineswegs leicht.

Eine Anzahl Forscher hat das Atom- oder das Molekulargewicht durch Vergleichung der Diffusionsgeschwindigkeit der „Emanation“ mit jener der Luft oder des Stickstoffs zu gewinnen versucht. So fanden:

Pierre Curie und Danne[1]	176,
Bumstead und Wheeler[2]	180,
Rutherford und Miß Brooks[3] . .	176,
Makower[4]	100,
Chaumont[5]	70—100.

Perkins[6] verglich die Diffusionsgeschwindigkeit mit der des Quecksilberdampfes, eines gleichfalls einatomigen Gases, und fand den Wert 235.

Schließlich hat Debierne[7] die Bunsensche Methode benutzt, bei der man das Gas aus einer winzigen Bohrung in einem Platindiaphragma

---

1) C. R. **137**, 1314, 1903.
2) Sill. Journ. 1904, S. 97.
3) Trans. Roy. Soc. Canada, 1901.
4) Phil. Mag. 1905.
5) Le Radium **6**, 106, 1909.
6) Sill. Journ. 1908, S. 461.
7) C. R. **150**, 1740, 1910.

ausströmen läßt; als Ergebnis aus einer sehr gut übereinstimmenden Reihe von Versuchen erhielt er für das Molekulargewicht die Zahl 220.

Aber keine dieser Methoden, mögen sie auch noch so geistreich sein, kann als entscheidend angesehen werden, denn die Verhältnisse sind so verschieden von denen, die man beim gewöhnlichen Arbeiten zu erhalten pflegt, daß man keine sicheren Schlüsse daraus ziehen darf.

Im Jahre 1909 haben wir die Lösung dieses Problems auf einem anderen Wege versucht [1]. Wir fanden, daß es möglich ist, den kritischen Punkt und den Siedepunkt des Nitons mit weniger als einem Zehntel Kubikmillimeter Gas zu bestimmen. Unter der Annahme, daß es der Reihe der inaktiven Gase angehöre, trugen wir die kritischen Punkte und die Siedepunkte von Argon, Krypton und Xenon als Funktionen ihrer Atomgewichte auf und fanden, daß diese Punkte fast genau auf einer schwach gekrümmten Linie liegen. Eine Extrapolation lehrte, daß die Emanation, um entweder auf der Linie zu liegen, welche die Siedepunkte verbindet, oder auf jener, welche die kritischen Punkte verbindet, ein Atomgewicht von annähernd 176 besitzen muß. Es war ganz unmöglich, den Wert 222,4 irgendwie in die Nähe der extrapolierten Kurven zu bringen. Es muß aber bemerkt werden, daß, da die Krümmung gering ist, ein kleiner Fehler in den Konstanten für Argon, Krypton oder Xenon die Krümmung in den entgegengesetzten Sinn verkehren und so das höhere Atomgewicht wahrscheinlicher machen könnte. Wir stellten damals fest, daß die Ergebnisse nicht als sicher angenommen werden konnten, und daß das einzige Kriterium in der Bestimmung der Dichte des Gases bestehen müsse. Es ist indessen bemerkenswert, daß die angeführten Bestimmungen, mit Ausnahme derer von Makower und von Chaumont, sämtlich auf ein Atomgewicht entweder von 176 oder von 222 hinweisen. Das sind die tabellenmäßigen Atomgewichte für den unmittelbaren Nachfolger des Xenons im periodischen System einerseits, und für das nächstfolgende Glied andererseits. Die Glieder der Reihe sind:

Helium,	Neon,	Argon,	Krypton,	Xenon,	I.,	II.
4	20	40	83	130	176	222.

Um die Dichte eines Gases zu bestimmen, sind vier getrennte Messungen notwendig: die des Volumens, die der Temperatur, die des Druckes und die des Gewichtes des Gases. Im vorliegenden Falle war indessen das Problem einfacher, denn das Volumen Niton, das sich bei

1) Trans. Chem. Soc. **93**, 1073.

normaler Temperatur und normalem Druck aus einer bekannten Gewichtsmenge Radium ansammelt, ist eine konstante und unveränderliche Größe und ist wiederholt gemessen worden. Im Jahre 1908 fand Rutherford, daß dieses Volumen 0,61 mm^3 per Gramm Radium sei; Debierne erhielt im Jahre 1909 den Wert 0,58 mm^3, und unsere eigenen Untersuchungen[1]), die 0,601 mm^3 ergaben, bestätigten bald darauf diese Ergebnisse. Rutherford hat diese Konstante auf Grund des Ergebnisses seines schönen Versuches zu berechnen vermocht, bei dem er die Anzahl der von einer bekannten Gewichtsmenge Radium ausgesandten α-Teilchen tatsächlich gezählt hat, und der gefundene Wert betrug 0,585 mm^3. Man darf daher als sicher annehmen, daß der Fehler in dieser Konstanten nicht mehr als 5 v. H. beträgt. Für unsere Versuche ist diese Ziffer unwesentlich, da wir das tatsächliche Volumen der Emanation aus der ganzen uns zur Verfügung stehenden Radiummenge gemessen haben.

Das Problem, das wir in Angriff genommen haben, ist die Bestimmung der Gewichtsmenge Emanation, die in einer gegebenen Zeit aus unserer gesamten Radiummenge entwickelt wurde. Die Radiumbromidlösung, aus der das Niton zu diesen Versuchen entnommen wurde, war in drei an eine Toeplerpumpe angeschlossenen Röhren enthalten. Die größte gemessene Emanationsmenge, die man mittels der Pumpe aus den Lösungen in den Röhren herausziehen kann, beträgt 0,127 mm^3. Wenn wir das Gas alle acht Tage sammelten, so betrug die Ausbeute nur 76 v. H. dieser Menge; das gesamte Volumen, das wir zum Wägen erhalten konnten, überstieg somit kaum 0,1 mm^3. Das Gewicht dieses Volumens ist unter der Annahme, daß das Atomgewicht 222 ist, kleiner als $^1/_{1400}$ mg. Es ist daher klar, daß, um diese winzige Gasmenge mit hinreichender Genauigkeit wägen zu können, eine Wage unbedingt notwendig war, die bei einer Belastung von nicht mehr als $^1/_{100000}$ mg ausschlägt. Das scheint ein beinahe umfaßbar kleines Gewicht für den Versuch einer Messung zu sein, wenn man bedenkt, daß die Grenze für die Empfindlichkeit einer empfindlichen chemischen Wage ungefähr $^1/_{200}$ mg beträgt, und daß selbst die Nernstsche Wage bei einer Belastung von weniger als $^1/_{2000}$ mg kaum ausschlägt[2]).

1) a. a. O. S. 1082.

2) Da wir mit sehr kleinen Gewichten zu tun haben werden, ist es ratsam, eine neue Einheit anzunehmen; diese ist zweckmäßig der millionte Teil eines Milligramms. Die Abkürzung, die wir hier dafür anwenden, ist μmg.

Die Herren B. D. Steele und Grant an der Universität Melbourne haben die Konstruktion einer Wage mit Erfolg durchgeführt, die imstande ist, diese ganz kleinen Mengen zu wägen; mit ihrem Geschick und ihrem Scharfsinn haben sie ein Instrument konstruiert, das hundertmal empfindlicher ist als die Nernstsche Mikrowage. Steele und Grant haben einen Bericht über ihre Wage veröffentlicht[1]) und dargetan, daß sie eine Empfindlichkeit von $^1/_{250\,000}$ mg erhalten können. Nach verschiedenen Versuchen ist es uns gelungen, ein ähnliches Instrument zu bauen und mit dessen Hilfe die Dichte der Radiumemanation zu bestimmen. Es ist indessen nicht mehr als recht und billig, wenn wir feststellen, daß Herr Brill, der im Laboratorium des University College arbeitet, die Nernstsche Wage dergestalt verbessert hat, daß sie bei $^1/_{10\,000}$ mg ausschlug. Später hat Herr Gwyer, gleichfalls am University College, den Gegenstand weiter verfolgt und die hydrostatische Methode zur Bestimmung kleiner Gewichte eingeführt; bei dieser Methode wird der Auftrieb einer kleinen Kugel, die eine bestimmte Gewichtsmenge Luft enthält, durch Regulierung des Druckes in dem Wagekasten verändert; der Wagekasten ist so gebaut, daß man darin ein Vakuum herstellen kann. Wir setzten uns dann mit Herrn Steele in Verbindung, und dieser hatte die große Liebenswürdigkeit, uns über das Prinzip und die Konstruktion seiner damals im Versuchsstadium befindlichen Wage Auskunft zu geben.

Durch die seitens der Herren Steele und Grant veröffentlichte Arbeit wird eine ausführliche Beschreibung unserer Wage unnötig; unsere Wagen (wir haben nämlich mehrere gebaut) weichen aber in einigen kleinen Zügen von ihren ab. Beispielsweise stellten wir den Balken in der Weise her, daß wir dünne Quarzglasstäbchen in Nuten legten, die sorgfältig in einen glatten ebenen Graphitblock gegraben waren, und dann die aneinanderstoßenden Enden in einer Sauerstoff-Leuchtgas-Gebläseflamme zusammenschmolzen. Auf diese Weise erhielten wir sicher einen symmetrischen Balken, der auf einer ebenen Fläche lag. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, wird der Balken leicht durch kleine Spannungen deformiert, die in dem Quarz an den Verbindungsstellen wachgerufen werden, wie Steele und Grant gefunden haben. Ferner muß die Schneide notwendig in zwei Ebenen unter einem rechten Winkel zum Balken stehen. Das erreichten wir dadurch, daß wir die Schneide an den Balken anschmolzen, während an ihr eine lange Führungsstange aus Quarzglas befestigt war, so daß

1) Proc. Roy. Soc. (A) 82, 580, 1909.

die senkrechte Einstellung durch tastende Versuche unschwer zu erreichen ist. Wenn diese Führungsstange abgeschmolzen wurde, blieb ein einige Millimeter langer Stumpf zurück, an den der platinierte Quarzglasspiegel angeschmolzen wurde. Infolge dieser Anordnung drehte sich beim Ausschlag der Wage der Spiegel ohne Verschiebung. Eine weitere Verbesserung bestand darin, daß wir einen feinen Quarzfaden an das Ende des Balkens anschmolzen und dadurch eine viel freiere Aufhängung erreichten. Während ferner Steele und Grant durch Nullpunktsverschiebung wogen, führten wir unsere Wägungen nach einer Nullmethode aus, bei der die Druckänderung den Lichtzeiger in seine ursprüngliche Lage bringt. Auf diese Weise wird jede etwa mögliche Änderung in der Empfindlichkeit des Balkens mit seiner Ablenkung aus der Horizontalstellung vermieden. Um Temperaturänderungen sowie auch Schwankungen nach Möglichkeit auszuschalten, stellen wir die Wage in einem Keller auf einem Steinpfeiler auf und stellen den Messingkasten in einen großen blankverzinkten Kasten. Der Spiegel wird von einem Strahlenbündel beleuchtet, das von einer Nernstlampe kommt und auf eine Millimeterskala in ungefähr drei Meter Abstand reflektiert wird. Wir lassen das Licht nur während der Vornahme von Ablesungen auf den Spiegel fallen.

Die kleine das Gegengewicht bildende Quarzkugel, welche eine bekannte Gewichtsmenge Luft enthält, vertritt die Stelle eines Gewichtssatzes. Wenn der Luftdruck im Wagekasten derselbe ist wie in der Kugel, so ist das scheinbare Gewicht der in ihr enthaltenen Luft null. Das heißt, das wahre Gewicht der Luft in der Kugel wird durch den Auftrieb der äußeren Luft genau aufgewogen. In einem Vakuum übt die eingeschlossene Luft ihr volles Gewicht aus, und bei irgendwelchem dazwischen liegenden Druck wird der Arm, der die Kugel trägt, mit einem bekannten Bruchteil dieses Gewichtes belastet. Die Gegengewichtskugel der von uns benutzten Wage hat ein Fassungsvermögen von 22,2 mm^3, und die Luft, die sie enthält, wiegt 0,027 mg oder 27000 μmg (milliontel Milligramm). Eine Druckänderung von $^1/_{10}$ mm läßt sich bequem mittels eines Kathetometers ablesen, so daß irgendein Gegenstand, der leichter ist als 27000 μmg, mit einer Genauigkeit von 3,55 μmg gewogen werden kann.

Durch genauere Ablesung des Druckes, etwa bis auf $^1/_{100}$ mm, würde man die Genauigkeit bis auf ein Zehntel der oben genannten Ziffer haben steigern können, vorausgesetzt natürlich, daß die Empfindlichkeit der Wage groß genug ist; um diesen höchsten Empfindlichkeitsgrad zu erreichen, muß man zwei wichtige Bedingungen erfüllt haben. Der

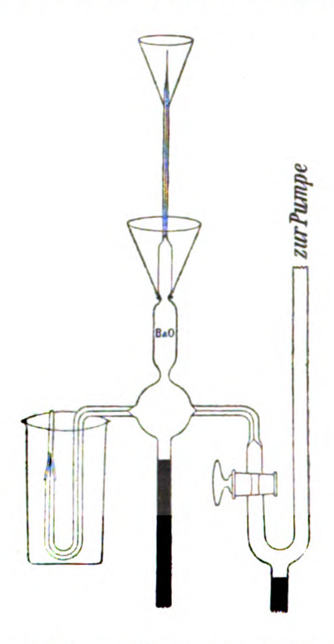
Schwerpunkt des Balkens muß höchst sorgfältig justiert sein, und die Schneidenkante muß, selbst unter einem Mikroskop mit einem halbzölligen Objektiv betrachtet, vollkommen gerade und gleichmäßig sein. Die endgültige Einstellung des Schwerpunktes bewerkstelligen wir, indem wir vom oberen Ende des mittleren Stabes, um den der Balken sich aufbaut, mittels der Sauerstoff-Leuchtgas-Gebläseflamme winzige Quarzmengen verdampfen; das ist ein verhältnismäßig einfaches Verfahren. Die Herstellung der Schneidenkante machte uns ziemlich viel Mühe, aber schließlich wurden wir dieser Schwierigkeit Herr. Die Schneide selbst ist ungefähr 0,3 mm bis 0,4 mm lang und in Gestalt eines rechteckigen Prismas an das Ende eines Quarzglasstabes angeschliffen, der dann an den Balken angeschmolzen wurde. Das Schleifen und Polieren der Schneide ist eine sehr feine Arbeit und wurde seitens der Herren Hilger & Co. für uns ausgeführt.

Unsere jetzige Wage ist bis auf etwa 2 μmg empfindlich; der Nullpunkt bleibt tagelang vollkommen konstant. Wenn man die Gegengewichtskugel entfernt, wird der Nullpunkt der Wage durch große Druckänderungen im Innern des Kastens nicht verändert.

Die Gewichtseinheit, die natürlich das Gewicht der Luft in der Gegengewichtskugel ist, stellten wir auf folgende Weise fest: Wir wogen ein langes abgemessenes Stück sehr feinen Aluminiumdrahtes so genau wie möglich auf einer chemischen Wage. Von dem langen Ende dieses Drahtes schnitten wir ein kleines Stück von ungefähr 2 mm Länge so ab, daß die Querschnitte mit möglichster Annäherung kreisförmig waren. Dann maßen wir dessen Länge unter einem Ablesemikroskop und bestimmten sein Gewicht als Funktion der Gegengewichtskugel an der Mikrowage. Das so bestimmte Gewicht stimmte bis auf innerhalb 1 v. H. mit dem Gewicht überein, das wir unter der Annahme berechneten, daß der Draht gleichförmig sei, und daß das Gewicht des kleinen Stückes seiner Länge direkt proportional sei.

Um die Dichte sehr kleiner Mengen Niton oder anderer Gase zu messen, benutzten wir das folgende Verfahren: Wir trieben das Gas, dessen Volumen von der Größenordnung 0,1 mm^3 war, mit Hilfe von Quecksilber in ein feines Kapillarröhrchen von ungefähr 1 mm äußerem und 0,2 mm innerem Durchmesser, das an den Gasreinigungsapparat angeschmolzen war (siehe die Figur). Das obere Ende dieses Röhrchens war zu einem feineren sehr dünnwandigen Röhrchen ausgezogen, dessen äußerste Spitze zugeschmolzen war. Erforderlichen Falles wurde das Gasvolumen bei verschiedenen Drucken in dem zu diesem Zwecke sorgfältig kalibrierten Kapillarröhrchen gemessen. Nach der Messung

wurde die Spitze des Röhrchens einige Minuten lang mit flüssiger Luft umgeben, um das Gas zu kondensieren; darauf wurde das Volumen des Gases beträchtlich gesteigert, damit sich der noch vorhandene Wasserstoff ausdehnte und nur eine winzige Spur am oberen Rohrende zurückbleiben konnte. Dann wurde das Rohr in einer Entfernung von ungefähr 20 mm unterhalb der Spitze mittels einer Stichflamme abgeschmolzen. Nachdem das Röhrchen auf das sorgfältigste gereinigt und getrocknet worden war, wurde es mittels einer Zange mit Platinspitzen angefaßt, die unmittelbar zuvor zur Rotglut erhitzt worden war



und in einen kleinen dicht anschließenden „Kolben“, eine äußere Röhre aus Quarzglas, gebracht. Dieser Kolben hing an einem Quarzfaden an dem einen Wagearm. Das zugespitzte Ende des „Dichterohres“ (des zur Dichtebestimmung dienenden Rohres) war abwärts gerichtet, und das untere Ende des Kolbens war leicht gekrümmt. Ein Gegengewicht aus Quarz, das an demselben Wagearm hing, wurde darauf durch Anschmelzen oder Verdampfen kleiner Quarzstückchen so justiert, daß der Wagebalken bei einem Druck in der Gegend von 50 mm im Gleichgewicht war. Nach einer Stunde oder noch später wurde der Druck im Wagekasten genau gemessen und die Stellung des Lichtzeigers auf der Skala notiert. Dann wurden der Kolben und die Röhre

mit der Zange mit Platinspitzen abgenommen, und das Dichterohr wurde vertikal in ein weiteres Rohr gehalten und mit einem am Ende becherförmigen Glasstabe nach unten gedrückt. Die ausgezogene Spitze des Dichterohres brach ab, aber es konnten keine Glassplitter entweichen, weil sie alle in dem Quarzglaskolben zurückgehalten wurden. Der Kolben mit der Röhre wurde dann wieder auf die Wage gesetzt, und die Luft wurde ausgepumpt. Darauf wurde wieder Luft eingelassen und zum zweiten Male ausgepumpt. Auf diese Weise wurde das Gas aus dem Innern des Dichterohres entfernt und durch Luft ersetzt. Dann wurde der Druck so eingestellt, daß der Nullpunkt wieder in seine ursprüngliche Stellung zurückkam. Bei einiger Übung konnte die ganze Operation in weniger als fünf Minuten ausgeführt werden. Dadurch wurde die Möglichkeit eines Fehlers, der durch die Kondensation von Feuchtigkeit auf dem Glase oder durch das Absetzen von Staubteilchen entstehen könnte, vermindert.

Ehe wir Versuche mit dem kostbaren Niton machten, versuchten wir das Verfahren an dem weniger wertvollen Xenon. Bevor wir das Gas gefrieren ließen, maßen wir sein Volumen; dieses belief sich bei 0^0 und 760 mm auf 0,0977 mm^3. Darauf wurde das Gas gefroren und das Dichterohr abgeschmolzen und in seinem Kolben auf die Wage gebracht. Nach dem Abbrechen der Spitze betrug die Druckänderung 17,1 mm (nämlich 70 mm — 52,9 mm); die Temperaturänderung war zu gering, um das Ergebnis zu beeinflussen. Diese Druckänderung entspricht einem scheinbaren Gewichtsverlust von 608 μmg. Diese Zahl stellt aber nicht das wahre Gewicht des Xenons dar, denn bei der zweiten Wägung ist das Rohr voll Luft, und daher muß dem beobachteten Gewicht noch das Gewicht der Luft zugezählt werden, die das Rohr bei der Temperatur und dem Druck erfüllt, bei denen die zweite Wägung vorgenommen wird. Da das Volumen des Rohres bekannt ist (wir hatten nämlich seine Länge gemessen), so ergibt sich das Gewicht der Luft unter den bei der Wägung herrschenden Verhältnissen (52,9 mm Druck und 16^0) zu 46 μmg; das Gesamtgewicht ist mithin 654 μmg. Hiernach haben wir eine weitere Korrektion anzubringen, um dem Unterschied im Auftrieb des Glases des Wägeröhrchens bei den beiden Wägungen Rechnung zu tragen. Diese Korrektion ließe sich natürlich berechnen, vorausgesetzt, daß man das Gewicht der Röhre, das spezifische Gewicht des Quarzes des Gegengewichtes am Ende des den zu wägenden Gegenständen gegenüberliegenden Wagearmes und die Dichte der Glassorte kennt, aus der das Wägeröhrchen besteht. Es stellte sich indessen heraus, daß es genauer

und zweckmäßiger ist, die Größe dieser Korrektion von Versuch zu Versuch direkt auf der Wage zu bestimmen. Zu diesem Zwecke ersetzten wir die Gegengewichtskugel mit ihrem Luftinhalt durch ein Stück Quarz von fast genau demselben Gewicht und bestimmten unter den neuen Verhältnissen die Änderung des Nullpunktes der Wage bei einer gegebenen Druckänderung. Da wir das Gewicht kannten, das einer Nullpunktsverschiebung um einen Skalenteil entsprach, so war die Änderung des Auftriebes der offenen Glasröhre zwischen den beiden Wägungen leicht und genau zu berechnen. Im allgemeinen ist diese Korrektion ziemlich groß und beläuft sich im vorliegenden Falle auf nicht weniger als den siebenten Teil des gesamten Gasgewichts. Der Grund hierfür liegt in dem großen Gewichtsunterschied zwischen dem Dichterohr und dem darin enthaltenen Gase. Das Dichterohr wog in der Regel ungefähr 30 mg und das darin enthaltene Gas ungefähr $^1/_{2000}$ mg; das Gewicht des Gases verhält sich somit zu dem des Gefäßes wie 1: 60 000, während unter gewöhnlichen Verhältnissen, wo man 200 cm^3 Gas wägt, das Verhältnis ungefähr 1:600 ist.

Bei diesem Versuch ergab sich die Korrektion für den Auftrieb des Gases zu 91 μmg; es muß aber noch eine Korrektion vorgenommen werden, denn es besteht eine Auftriebänderung infolge des Volumens, das von dem Gase selbst eingenommen wird. Da wir das Volumen der Röhre kannten, so ließ sich diese Korrektion mit größerer Genauigkeit berechnen als experimentell bestimmen. Im vorliegenden Falle nahm das Xenon 0,536 mm^3 ein, und der Unterschied im Luftauftrieb zwischen den Drucken 70 mm und 52,9 mm (17,1 mm) beträgt:

$$17{,}1 \times 0{,}536 \times 1{,}29/760 \times 1000 = 15\ \mu\text{mg}.$$

Wenn wir die zugeschmolzene Röhre statt beim höheren Druck beim geringeren gewogen hätten (also bei 52,9 mm statt bei 70 mm), so würde sie mehr gewogen haben. Die Korrektion ist mithin positiv. Das wahre Gewicht des Xenons ist daher $654 - 91 + 15 = 578$ μmg. Das berechnete Gewicht von 0,0977 mm^3 Xenon ist 577 μmg. Dieses genaue Zusammenfallen bedeutet zweifellos eine Übereinstimmung.

Beim Niton machten sich noch zwei weitere Fehlerquellen bemerkbar: Erstens wurde die Dichteröhre stark elektrisch, zog Staubteilchen an und adsorbierte Luft, und zweitens befand sich die Röhre während der Wägung immer auf einer höheren Temperatur als die umgebende Atmosphäre[1]) und es traten leicht Konvektionsströme in der Luft auf, die die eine Seite der Wage umgab. Der erste dieser Ein-

1) s. Ramsay, Trans. Chem. Soc. **91**, 931, 1907.

flüsse ließ sich nicht gänzlich beseitigen, er wurde aber, soweit die Staubteilchen in Frage kommen, beträchtlich dadurch verringert, daß die Luft durch eine lange Säule fest gepackter Watte filtriert wurde, ehe sie in den Wagekasten eintreten konnte. Weiter wurde die Röhre, nachdem sie am Wagebalken aufgehängt worden war, in der Regel durch rasches Bestreichen ihrer Oberfläche mit einer nichtleuchtenden Stichflamme leicht erwärmt und dabei die meisten der ihr anhaftenden Staubteilchen verbrannt. Dasselbe Auskunftsmittel wandten wir auch vor der zweiten Wägung, nach dem Zerbrechen der Röhre, an. Leerversuche ergaben, daß dieses Verfahren das Gewicht der Röhre nicht im geringsten beeinflußte, vorausgesetzt, daß sie vollkommen rein war; wenn indessen Staubteilchen vorhanden waren, gab es immer einen kleinen Gewichtsverlust.

Der Einfluß der Konvektionsströme wurde durch Wägen bei einem niedrigen Druck nach Möglichkeit verringert; bei unsern fünf Versuchen bewegte sich der Enddruck zwischen 87 mm und 13 mm, und die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen schließt die Möglichkeit irgendeines aus dieser Ursache entspringenden ernsten Fehlers aus. Es mag noch bemerkt werden, daß die Dichteröhre nach Beseitigung des Nitons und während der zweiten Wägung annähernd die Gleichgewichtsmenge von Radium *A*, Radium *B* und Radium *C* enthielt, deren Wärmewirkung einen großen Bruchteil der gesamten Wärmewirkung der mit ihren sich schnell umwandelnden Produkten im Gleichgewicht stehenden Emanation ausmacht; ein etwaiger Fehler bei der ersten Wägung wurde somit durch einen ähnlichen Fehler bei der zweiten Wägung teilweise ausgeglichen. Schließlich möchten wir darauf hinweisen, daß wegen der Lage und der Gestalt der Röhre die Konvektionsströme sehr wenig Einfluß auf das Gleichgewicht haben, und daß ihr Vorhandensein sich durch die Schwankungen des Balkens und der Lage des Nullpunktes zu erkennen gegeben haben würde. Wir haben indessen keine Unregelmäßigkeit bemerkt und glauben, daß diese Fehlerquelle nur so geringe Wirkungen hervorgebracht hat, daß sie vernachlässigt werden können.

Ehe wir dazu übergehen, die Versuchsergebnisse anzuführen, müssen wir noch erörtern, in welcher Weise wir das genaue Volumen des gewogenen Nitons festgestellt haben. Unter Zugrundelegung unserer früheren Messungen, aus denen sich ergeben hatte, daß die Gleichgewichtsmenge Niton, welche die gesamte uns zur Verfügung stehende Menge Radium lieferte, bei normaler Temperatur und normalem Druck 0,127 mm^3 betrug, mußten wir feststellen, welcher Bruchteil dieser

Menge tatsächlich in unserm Wägerohr vorhanden war. Das geschah zweckmäßig durch Messung der γ-Strahlen-Aktivität mittels eines kleinen Aluminiumelektroskops. Dabei verfuhren wir folgendermaßen:

Die Emanation wurde in bestimmten Zwischenräumen, gewöhnlich alle acht bis neun Tage, aus den Radiumröhren abgesogen. Nach Explosion des Sauerstoff-Wasserstoff-Gemisches ließen wir sie mehrere Stunden hindurch stehen, so daß sich die schnell umwandelbaren Produkte ansammeln konnten, und maßen dann in der üblichen Weise ihre γ-Strahlen-Aktivität. Darauf führten wir sie in das Dichterohr ein, ließen sie dort gefrieren, wie wir es beim Xenon geschildert haben, und entfernten den Wasserstoff durch Pumpen; ungefähr 10 v. H. des Nitons wurden mit dem Wasserstoff fortgepumpt, denn Niton hat bei -195^0 einen gewissen Dampfdruck. Die γ-Strahlenaktivität des abgepumpten Gases verglichen wir nach Ablauf einer passenden Zeit mit der in der abgeschmolzenen Dichteröhre vorhandenen. Weitere Messungen führten wir aus, um die im Reinigungsapparate zurückbleibende Menge zu bestimmen; diese war aber in der Mehrzahl der Fälle zu vernachlässigen, und in der Regel waren die Radioaktivität des abgepumpten Gases und die Radioaktivität des Gases in dem Wägerohr zusammengenommen — nach Anbringung der Korrektionen für den Abfall — gleich der anfänglichen Gesamtaktivität des Gases vor dem Reinigen. Es zeigte sich jedoch, daß etwas Niton in die Wandung des Wägerohres eingedrungen war; diesen Bruchteil schätzten wir in der Weise, daß wir die Radioaktivität des leeren Rohres unmittelbar nach der Wägung bestimmten. Diese Emanation war offenbar durch die Pumpe nicht entfernt worden. In der weiter unten folgenden Tabelle erscheint diese Menge in der Spalte mit der Überschrift „Im Rohre verbliebenes Volumen"; sie ist vom Gesamtvolumen in Abzug gebracht worden.

Die Operationen, nämlich das Absaugen und Reinigen der Emanation, die Messung ihrer Radioaktivität, das Austarieren und Wägen des Dichterohres, und die Messung der Radioaktivität der abgepumpten Menge sowie auch jener der im Wägerohr verbliebenen, alle diese Operationen erforderten reichlich einen Tag, so daß das Dichterohr erst 24 Stunden nach dem Absaugen des Nitons zerbrochen werden konnte; das im Augenblick des Zerbrechens tatsächlich vorhandene Volumen Niton ließ sich jedoch aus seiner bekannten Abfallsgeschwindigkeit leicht berechnen.

Da die rasch umwandelbaren Produkte A, B und C kurzlebig sind und sich schnell in D umwandeln, und da D ein fester Körper ist, so verbleibt dieses im Dichterohr und wird nicht gewogen; aber das aus

der Umwandlung von Niton in *A*, von *A* in *B* und von *C* in *D* hervorgehende Helium entweicht größtenteils mit dem Niton. Wir müssen sein Gewicht berechnen und das des entweichenden Gases um diesen Betrag vermindern, wenn wir auf das wahre Gewicht des Nitons kommen wollen.

Wir haben fünf Versuche ausgeführt, um den gesamten Gewichtsverlust beim Öffnen der Dichteröhre zu bestimmen, und einen sechsten um eine Schätzung für das Gewicht des Heliums zu gewinnen, das durch den Zerfall des Nitons bis auf Radium *D* hervorgebracht wird. Zu diesem Zwecke füllten wir eine Dichteröhre in der beschriebenen Weise in der Mitte des Monats Juli 1910. Sie verblieb austariert auf der Wage bis zum Oktober; um diese Zeit war die Umwandlung in *D* praktisch vollendet. Da die Halbwertzeit von *D* ungefähr vierzehn Jahre beträgt, so ist es unnötig, irgendwelche weitere Umwandlung zu berücksichtigen. Ende Oktober brachen wir in der gewohnten Weise die Spitze der Dichteröhre ab und wogen die Röhre nochmals; der Gewichtsverlust rührt dann von dem erzeugten Helium her.

Wir müssen hier die Tatsache verzeichnen, daß wir während der drei Monate, während welcher das Rohr an der Wage hing, eine fortgesetzte Gewichtszunahme beobachtet haben, die anfänglich rasch war, aber einen Endpunkt erreichte; sie belief sich auf 670 μmg. Beim Erwärmen des Rohres wurden 1280 μmg verloren. Das Rohr war, ehe es ursprünglich an die Wage gehängt worden war, nicht erwärmt worden; die Zunahme rührte wahrscheinlich von einer Kondensation von Luft auf der elektrischen Oberfläche her und möglicherweise — aber nicht wahrscheinlich — von einer Ablagerung von Staub. Diese Gewichtszunahme beim Stehen ist indessen nicht auf elektrische Oberflächen beschränkt; eine Goldkapsel, die vor dem Aufhängen zur Rotglut erhitzt worden war, gewann zwei Tage lang beträchlich an Gewicht. Das Dichterohr wurde erwärmt und abermals an die Wage gehängt, und es zeigte sich drei Stunden lang keine Gewichtsänderung. Dann wurde es zerbrochen und sofort danach auf die Wage gebracht und innerhalb fünf Minuten gewogen; wir durften erwarten, daß während dieser Zeit keine Änderung eintreten würde; der Gewichtsverlust betrug 15 μmg. Das Volumen des Dichterohres war 0,196 mm^3; das Gewicht der Luft, die es erfüllte, war bei 37,7 mm Druck und 18,5^0 C 12 μmg; das Gesamtgewicht des Heliums war somit 27 μmg; es war keine Korrektion für eine Luftverdrängung durch Glas erforderlich, weil sich der Druck während der Ablesungen nicht änderte.

Das berechnete Gewicht des aus 0,072 mm³ Niton — der in der Röhre vorhandenen Menge — unter der Annahme erhältlichen Heliums, daß jedes Atom (oder Molekül) Niton beim Zerfall zu Ra *D* drei α-Teilchen verliert, dieses Gewicht würde 38 μmg betragen haben; von dieser Menge waren nur etwa drei Viertel durch die Pumpe entfernt worden. Wir mußten nach dem Reste suchen, der unserer Meinung nach in das Glas des Wägerohres eingedrungen war.

Ehe wir indessen das Wägerohr fortnahmen, erschien es uns der Mühe wert, den Versuch zu machen, den Niederschlag von Radium *D* von seinen Wänden loszulösen und seine Menge durch den Gewichtsverlust zu schätzen. Wir schnitten das geschlossene Ende des Wägerohres ab, legten den Rest des Rohres mit diesem zusammen in den Kolben und wogen. Dann wuschen wir das Rohr selbst mit einem Gemisch aus zwei Tropfen Salpetersäure — die zuvor durch Destillieren aus einer Quarzglasflasche gereinigt worden war — und einem Tropfen Wasser; die Lösung hoben wir auf. Darauf wuschen wir das Rohr mit Wasser und trockneten es, indem wir einen Strom trockner Luft hindurchsaugen ließen; dann legten wir es wieder in den Kolben und wogen es nochmals. Der Gewichtsverlust betrug 831 μmg. Unter der Voraussetzung, daß die Emanation, deren berechnetes Gewicht — bei Annahme des Atomgewichtes 222,4—713 μmg betrug, drei α-Teilchen verloren hatte, hätte das Gewicht 674 μmg sein müssen. Die Differenz rührt, wie wir durch einen späteren Versuch über die Löslichkeit von Glas in verdünnter Salpetersäure nachgewiesen haben, von der Entfernung von Natrium und Kalzium in Form von Nitraten her. Diese Differenz muß sich im vorliegenden Falle auf $831 - 674 = 157$ μmg belaufen haben. Unter dem Mikroskop stellten wir Natriumnitratkristalle fest.

Es liegt auf der Hand, daß der letzteren Hälfte dieses Versuches keine Bedeutung beigemessen werden kann, es sei denn insofern, als er einen Gewichtsverlust von der verlangten Größenordnung zeigt.

Das Wägerohr enthielt vermutlich immer noch okkludiertes Helium. Wir brachten es in ein Quarzglasrohr, daß von einem Rohr mit dickerer Wandung, gleichfalls aus Quarzglas, umgeben war, und verbanden es mit einer Toeplerpumpe und mit einem umgekehrten Heber zum Einleiten von Sauerstoff. Der Apparat wurde von Luft frei gemacht und mehrmals mit Sauerstoff ausgewaschen, um eine Einführung von Helium oder Neon aus der Luft auszuschließen. Dann ließen wir ungefähr ein Drittel cm³ Sauerstoff ein und erhitzten die Quarzröhre in einer Gebläseflamme, bis das gläserne Wägerohr vollkommen ge-

schmolzen war; dabei entwickelten sich kleine Blasen. Der Sauerstoff wurde zusammen mit dem aus dem Rohre entwickelten Gas ausgepumpt und in einen Apparat geleitet, der aus einer kalibrierten Kapillaren bestand, die ihrerseits mit einer winzigen Kugel mit Holzkohle in Verbindung stand; letztere wurde mit flüssiger Luft gekühlt. Nach einigen Stunden war der Sauerstoff von der Holzkohle vollständig absorbiert worden, und wir maßen nun das übrig gebliebene Gas. Die Korrektion für das nicht gemessene Gas, das noch in der Kugel mit der Holzkohle verblieben war, ergab sich zu 4 v. H. Das Volumen betrug 0,042 mm^3 bei 0^0 und 760 mm Druck, und sein Gewicht war demnach 8 μmg. Die Summe aus dem tatsächlich gewogenen Helium (27 μmg) und dem gemessenen (8 μmg) ergibt insgesamt 35 μmg, und dieser Wert weicht von der berechneten Menge (38 μmg) um nur 3 μmg ab. Daß das gemessene Gas reines Helium war, wurde dadurch bewiesen, daß wir den oberen Teil der Kapillaren mit Stanniol umgaben und eine Entladung aus einem Induktor hindurchschickten. Wir sahen das vollständige Spektrum des reinen Heliums und sonst keine Linien.

Dieses Ergebnis überraschte uns, wie es vielleicht auch den Leser überraschen wird; aber die Bedingungen, unter denen die letzte Wägung ausgeführt worden ist, waren besonders günstig, da das Rohr praktisch nicht radioaktiv war.

Dieser Versuch lehrte uns, daß ungefähr ein Viertel des Heliums, das durch den Zerfall der Emanation und ihrer Produkte erzeugt wird, in die Wandungen des Wägerohres eindringt und durch die Pumpe nicht entfernt wird. Wir besitzen nunmehr sämtliche Daten, um die Dichte des Nitons zu berechnen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle mitgeteilt.

Es möge hier eine vollständige Wiedergabe des Versuches 5 Platz finden, um zu zeigen, in welcher Weise alle erforderlichen Daten erhalten und verwertet wurden.

In 8 Tagen angesammeltes Volumen Niton = Gleichgewichtsmenge mal überlebender Bruchteil . . $0{,}127 \times 0{,}763 = 0{,}0969$ mm^3
γ-Strahlen-Aktivität dies. Probe in Skalenteilen per Stunde 3996 Skalenteile
γ-Strahlen-Aktivität des abgepumpten Bruchteiles . . 353 „
Mithin abgepumpte Menge . . . . 0,0082 mm^3.
Menge des Nitons im Wägerohr = $0{,}0969 - 0{,}0082 = 0{,}0887$ mm^3.

Darauf wurde das Wägerohr auf der Wage austariert.

Druck im Wagekasten . . . . 54,4 mm.
Nullpunkt des vom Spiegel reflektierten Lichtzeigers auf der Skala . . . . 155 mm.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Nummer des Versuches	Zeitdauer der Ansammlung, in Tagen	Gesamtvolumen Niton, in mm^3	Fortgepumptes Volumen, in mm^3	Abnahme des Nitons, in mm^3	In der Röhre verbliebenes Volumen, in mm^3	Gewogenes Volumen, in mm^3	Scheinbares Gewicht, in μmg	Gewicht der Luft, die das Niton ersetzte, in μmg	Korrektion für die Verdrängung durch Glas und Luft, in μmg	Korrektion für das Gewicht des aus Niton erzeugten Heliums, in μmg	Wahres Nitongewicht, in μmg	Atomgewicht des Nitons
1	8	0,0969	0,0052	0,0182	0,0007	0,0728	721	+ 31	− 29 + 24	− 8	739	227
2	9	0,1017	0,0188	0,0163	0,0100	0,0566	477	+ 103	− 16 + 15	− 7	572	226
3	9	0,1017	0,0135	0,0253	0,0039	0,0590	577	+ 37	− 22 + 9	− 10	591	225
4	8	0,0969	0,0119	0,0157	0,0016	0,0677	673	+ 10	− 26 + 12	− 6	663	220
5	8	0,0969	0,0082	0,0152	0,0005	0,0730	704	+ 29	− 33 + 16	− 6	710	218

Mittelwert: 223

Vierundzwanzig Stunden nach dem Ausziehen wurde das Wägerohr zerbrochen.

Das ausgepumpte Gas war jedoch nicht die ursprüngliche Menge von 0,0887 mm^3, sondern dieses Volumen, multipliziert mit dem Abklingungsfaktor für 25 Stunden, also mit 0,828, mithin . . . . . . 0,07347 mm^3.

Druck im Wagekasten nach dem Zerbrechen des Dichterohres . . . . 34,7 mm^3.

Druckänderung = 54,4 — 34,7 . . . . 19,7 mm.

Nullpunkt auf der Skala nach dem Zerbrechen . . 154 mm.

Nullpunktdifferenz = 155 — 154 = 1 mm. Aus der Messung folgt aber: 10 mm Druck = 77 Skalenteile; folglich 1 Skalenteil = $^{10}/_{77}$ . . . . = 0,13 mm.

Diese Druckdifferenz muß zu dem Druck addiert werden, also 19,7 + 0,13 . . . . = 19,83 mm.

Die Gegengewichtskugel enthielt 0,0270 mg oder 27000 μmg Luft. Ihr Auftrieb änderte sich um (19,83/760) $\times$ 27000 . . . . = 703,8 μmg.

Beim Zerbrechen der Röhre ist aber Luft eingedrungen; das

durch voraufgegangene Eichung ermittelte Volumen des Dichterohres war 0,522 mm³.

Gewicht dieser Luftmenge bei 34,7 mm und 17° C = 0,552
$\times$ 1290 $\times$ 35/760 $\times$ 273/290 . . . . = 29,2 μmg.
Die Summe dieser Größen, 703,8 und 19,2 . . . . . = 733 μmg.

Der Druck wurde aber um 19,8 mm geändert. Dadurch verändert sich das Gewicht des Dichterohres um das Gewicht der Luft, das der Volumendifferenz zwischen dem Dichterohr aus Glas und einem solchen aus Quarzglas entspricht. Diese Größe wurde, wie bereits geschildert, direkt in der Weise bestimmt, daß die Luftkugel durch ein massives Gegengewicht aus Quarzglas ersetzt und das Dichterohr als Auftriebsmaß benutzt wurde. Bei 19,8 mm Druck ist die „Glasverdrängung" dem Werte — 32,8 μmg äquivalent. Es ist eine weitere Korrektion anzubringen, nämlich für die Änderung des Auftriebs infolge des Volumens, welches das Gas selbst einnimmt. Das Volumen des Dichterohres war 0,522 mm³; die Druckänderung betrug 19,8 mm, folglich ist das Gewicht dieser Luftmenge bei einer Druckänderung von 19,8 mm = 0,522 $\times$ 1290 $\times$ 19,8/760 $\times$ 273/290 = 16 μmg. Diese Korrektion ist positiv; das Gewicht von 733 μmg muß um die Differenz zwischen 32,8 und 16, also um 17 μmg vermindert werden. Der Rest ist 716 μmg.

Die letzte Korrektion, die vorgenommen werden muß, besteht in der Subtraktion des Gewichtes des durch den Zerfall der Emanation während ihres Aufenthaltes in dem Wägerohr erzeugten Heliums.

22 400 mm³ Niton wiegen nun rund 222,5 mg, und
0,0224 mm³ Niton wiegen somit rund 222,5 μmg.

Jedes Atom Niton ergibt drei Atome Helium; folglich wiegt die Heliummenge aus 0,0224 mm³ Niton 12 μmg. Das in dem Wägerohr zerfallene Volumen Emanation beträgt 0,0887 mm³ — 0,0735 mm³ = 0,0152 mm³, und das Gewicht des dreifachen Volumens Helium ist 8 μmg. Ein Viertel hiervon ist in das Glas eingedrungen und nicht entwichen; das entfernte Helium wog somit 6 μmg. Ziehen wir diese Zahl von 716 μmg ab, so bleibt als das Gewicht des Nitons 710 μmg.

Kehren wir für einen Augenblick zu seinem Volumen zurück! Die Menge des Nitons im Wägerohr betrug im Augenblick des Auspumpens 0,07347 mm³. Etwas Niton war aber in die Wandung eingedrungen und durch die Pumpe nicht entfernt worden. Diese Menge war durch Vergleichung der γ-Strahlen-Aktivität des Wägerohres nach der „Leerwägung" mit jener des ausgepumpten Gases geschätzt worden; die Radioaktivität dieses letzteren hatte natürlich abgenommen; diese Ab-

nahme entsprach der Zeit, die seit der letzten Ablesung verstrichen war, und wurde gemessen, um die Konstanz des Elektroskops festzustellen. Die Radioaktivität des im Wägerohr verbliebenen Restes war, nach Anbringung der Korrektion für den natürlichen Abfall, $3996 - 353 = 3643$ Skalenteile in der Stunde; sein Volumen in der Röhre bei Beginn des Zerfalles war 0,0887 mm^3; somit war das „Volumen", das durch das Haften des Nitons in den Wandungen zurückblieb $(17 \times 0{,}0887)/3643 = 0{,}0005$ mm^3. Ziehen wir dieses Volumen von 0,07347 mm^3, dem Volumen des Nitons im Rohre im Augenblick des Auspumpens, ab, so bleiben für das tatsächlich gewogene Volumen 0,0730 mm^3.

Nunmehr sind alle Daten vollzählig; 0,0730 mm^3 Niton wogen bei 0^0 und 760 mm Druck 710 μmg. Ein Liter wiegt 9,727 g; ein Liter Sauerstoff wiegt 1,429 g, und das Molekulargewicht des Nitons ist sonach 218.

Die von Rutherford und Soddy eingeführte Nomenklatur, die auf dem Brüsseler Kongreß zu vorläufiger Annahme gelangt ist, ist insofern vorteilhaft, als sie die Verwandtschaft zwischen den Degradationspunkten der verschiedenen radioaktiven Elemente erkennen läßt; sie verdunkelt aber jede chemische Verwandtschaft zwischen den Elementen selbst. Wenn man sie streng durchführen würde, so würde man das Radium, das zweifellos der Gruppe der Alkalimetalle angehört, nach dem Uranium nennen müssen, einem Metall, das keinerlei Verwandtschaft mit dieser Gruppe zeigt. „Radiumemanation" ist ein umständlicher Name und gibt keinen Hinweis auf ihre Stellung im periodischen System, eine Stellung, die nunmehr als sicher angenommen werden darf. Um ihre Verwandtschaft mit Gasen der Argongruppe anzudeuten, müßte sie einen ähnlichen Namen erhalten, und nachdem nun ihr Spektrum, ihr Gefrierpunkt, ihr Siedepunkt, der kritische Punkt, die Dichte der Flüssigkeit und die Dichte des Gases — welch letztere das Atomgewicht des Elementes unzweifelhaft festlegt — im hiesigen Institut bestimmt worden sind, erübrigt einzig noch, ihr einen Namen zu geben. Der Name „Niton", *Nt*, der in der vorliegenden Arbeit angewandt worden ist, wird als hinreichend unterscheidend in Vorschlag gebracht.

Die Untersuchung, über die wir im vorstehenden berichtet haben, liefert einen weiteren Beweis, sofern es eines solchen noch bedurft hätte, für die schöne Theorie vom Zerfall der radioaktiven Elemente, die zuerst im Jahre 1902 von Rutherford und Soddy aufgestellt worden ist. Die Bestimmung der Dichte eines Gases, selbst wenn sie

nur annähernd genau erfolgt ist, hat man stets als bestimmend für sein Molekulargewicht angesehen, dessen genauer Wert dann auf Grund anderer Betrachtungen abgeleitet werden kann. Im vorliegenden Falle sind diese anderen Betrachtungen das Ergebnis der Zerfalltheorie. Bestimmungen des Atomgewichtes des Radiums durch Madame Curie und durch Thorpe lehren unzweifelhaft, daß dieses wenig von 226,4 verschieden ist. Daß sich aus einem Atom Radium vier Atome Helium abtrennen, ist durch die Arbeiten von Dewar und durch die Versuche von Rutherford und von Ramsay und Soddy nahezu sicher festgestellt. Daß Niton beim Zerfall drei Atome Helium verliert, ist auf den vorstehenden Blättern dargetan worden. Es folgt daraus, daß ein Atom Helium entweichen muß, wenn sich Radium in seine Emanation umwandelt; somit muß das wahre Atomgewicht der Emanation 222,4 sein. Diese Zahl weicht kaum von dem Mittelwert aus den in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Bestimmungen des Atomgewichtes ab, und die Zerfalltheorie empfängt hiermit eine weitere Bestätigung.

(Nach Proc. Roy. Soc. A 84, 537—550, 1911 aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 1. März 1911.)

Über die Radioaktivität der Teplitz-Schönauer Quellensedimente [1].

Von Johann Štěrba.

Die hier ausgeführten Messungen der Radioaktivität, sowie Bestimmungen des Charakters der Emanationen wurden teilweise nach Angabe von J. Elster und H. Geitel (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1904, Juli), teilweise nach H. Mache und St. Meyer (Sitzungsberichte der Kais. Akad. Wien 1905, 622) ausgeführt. Der nötige Apparat wurde von der Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig bezogen. Die Kapazität für das Elektroskop mit Zerstreuungskörper bei abgenommener Glocke ist 12,4 cm und bei aufgesetzter

1) Vorstehende Untersuchung wurde durch die besondere Freundlichkeit der Herren: Bürgermeister Hussak, J. Modray sowie städt. Baumeister Wenzel in Teplitz-Schönau ermöglicht, die mir alle nötigen Materialien liebenswürdig zur Verfügung stellten. Ich erlaube mir genannten Herren hier meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Glocke 14,7 cm. Alle Messungsresultate wurden nach der bekannten Formel auf E. S. E. umgerechnet.

Über die Radioaktivität der Teplitz-Schönauer Quellen machten eingehende Versuche H. Mache und St. Meyer (l. c.), die auch an einem Quellenockerbelag der Urquelle schwache Aktivität nachwiesen, dagegen Barytkristalle der Frauenquelle, und deren Abdampfrückstände als nicht aktiv fanden. Die Emanation der Steinbadquelle wurde als Radiumemanation erkannt.

Nachher machte A. Hauser (Physik. Zeitschr. 7, 593, 1906) regelmäßige Aktivitätsmessungen der Teplitzer Urquelle, die sich über ein Jahr erstreckten, und ziemliche Konstanz der Aktivität ergaben; außerdem wurde die ziemlich hohe Aktivität der Teplitzer Trinkwasserleitung konstatiert und gemessen. J. Tuma (mündliche Mitteilung) machte eingehende Aktivitätsmessungen des Wassers der Urquelle, der Steinbadquelle sowie an der Emanationskammer, und stellte die Emanation der betreffenden Quellen als Radiumemanation fest.

Ich unterzog einer eingehenden Untersuchung Sedimente von folgenden Quellen: Schlangenbad — Steinbad — Stadtbad und der Frauenquelle, der Trinkwasserreservoirs: Köpfhügel, Galgenbusch und Schönauer Reservoirs, und weiter: Natürliche Barytkristalle aus Schlangenbad, Röhrensedimente der Stadtbadquelle, des Kaiserbades, Sediment und Kalksinter einer unterirdischen Quellenspalte, die in der Franz-Joseph-Straße entdeckt wurde, sowie porphyrische Bohrmassen, die man seinerzeit bei der Tiefbohrung am Schloßplatze-Teplitz aus den Tiefen von 41, 235 und 380 m gewonnen hat. Die Aktivität wurde an gut getrockneten, feingesiebten Substanzen bestimmt, der Potentialabfall durch Emanation wurde immer so bestimmt, daß die betreffende Substanz 17 Stunden im geschlossenen Apparate verblieb, und nachher eine neue Messung stattfand. Von dem gefundenen Wert wurde die natürliche, sowie zuerst gefundene Aktivität abgezogen. Die hier in der Tabelle I angeführten Aktivitätsmessungen sind als Mittel von mehreren Beobachtungen zu betrachten. Wie man aus der Tabelle ersehen kann, besitzen die Sedimente der Teplitz-Schönauer Thermalquellen recht bedeutende Aktivität, namentlich die Stadtbadquelle, und die Inkrustationen, die sich in der Kaiserbader Leitung abgesetzt haben.

Die Aktivität des natürlichen, schön kristallisierten Baryt vom Schlangenbad konnte bei gleich vorgenommenem Messen nicht nachgewiesen werden, erst nach siebzehnstündigem Verweilen im Apparate konnte eine Aktivität eben noch nachgewiesen werden, was mit der Vermutung

von H. Mache und St. Meyer (l. c., 612) übereinstimmt. Auch die Sedimente der Teplitz-Schönauer Trinkwasserreservoirs zeigen eine nicht unbeträchtliche Aktivität, als Bestätigung von A. Hausers Messungen (l. c., 594). Interessant ist die Aktivitätszunahme mit der Tiefe der porphyrischen Bohrmassen; man sieht einen deutlichen Zuwachs der Aktivität der Massen aus der Tiefe von 41 m und 380 m, dagegen zeigt sich bei der Emanation keine solche Regelmäßigkeit.

Tabelle I.

	Potentialabfall durch 125 g in 1 Stunde in		Potentialabfall durch Emanation aus 125 g in 1 Stunde		Durch Bestimmung wurde die Emanation erkannt als
	Volt	E. S. E.	Volt	E. S. E.	
Schlangenbadquelle: Sediment	195,4	0,0026	183,6	0,0025	Emanation zu schwach, konnte nicht charakterisiert werden.
Schlangenbadquelle: Baryt	—	—	10,5	0,00014	
Steinbadquelle: Sediment	161,8	0,0022	47,1	0,00064	
Stadtbadquelle: Sediment	4891	0,0665	2087	0,0284	Radium und Thorium-emanation.
Stadtbadquelle: vom Jahre 1909	4286	0,0583	2296	0,0312	
Stadtbadquelle: Röhrensediment	3877,5	0,0527	1580	0,0215	
Kaiserbad: Röhrensediment	1494	0,0203	605,8	0,0082	Thorium-emanation.
Frauenquelle: Sediment	364,3	0,0049	224,3	0,0030	Radiothorium.
Trinkwasser-Reservoirs: Köpfhügel	173,8	0,0023	—	—	Radium-emanation.
Trinkwasser-Reservoirs: Galgenbusch	21,48	0,00029	—	—	
Trinkwasser-Reservoirs: Schönauer	97,16	0,0013	34,29	0,00046	
Quellenspalte Sechshaus: Sediment	57,5	0,00078	75,0	0,00102	Radium-emanation.
Schloßplatz Bohrmassen v. Tiefe 41 m	11,25	0,00015	14,37	0,00019	
Schloßplatz Bohrmassen „ 235 m	10,62	0,00014	23,12	0,00031	
Schloßplatz Bohrmassen „ 380 m	23,5	0,000319	9,37	0,00012	

Die Natur der Emanationen.

Dieselbe wurde durch Verfolgung des Abklingens der durch Emanation induzierten Aktivität charakterisiert, und zwar entweder nach Elster und Geitel (l. c.) oder, wenn die Substanzmenge klein war, nach H. Mache und St. Meyer (l. c. 622). Die Berechnung geschah nach Elster-Geitels Angabe (l. c. 198). Beim Schlangenbad- sowie Steinbadquelle-Sediment konnte die Emanation nicht bestimmt werden, auf deren Natur wird auf Grund der chemischen Analyse gefolgert (siehe unten). Dagegen konnte beim Stadtbadsediment die Emanation gut charakterisiert werden:

Zeit in Minuten:	15	30	45	60	75	90	105
Strahlung:	52,79	49,69	44,39	40,29	33,39	29,39	24,99
Quotient für *Ra*-Emanation:	1,74	1,56	1,41	1,20	1,10	0,93	0,81

Zeit in Minuten:	120	360	420	24 Stunden
Strahlung:	20,44	13,69	9,74	3,49
Quotient für *Ra*-Emanation:	0,72	—	—	—

Zeichnet man sich die betreffende Kurve an, so sieht man, daß das Abklingen der induzierten Strahlung weder der reinen Radiumemanation, noch der Thoriumemanation entspricht, daß sie aber gut der gleichzeitigen Anwesenheit von beiden entspricht, was durch chemische Analyse (siehe unten) vollkommen bestätigt wird. Beide Sedimente, das heißt vom Jahre 1906, sowie vom Jahre 1909 verhielten sich vollkommen gleich. Das Sediment aus der Röhrenleitung derselben Quelle gab ein analoges Resultat, die Emanation ist ebenfalls ein Gemisch von Radium- und Thoriumemanation.

Sediment von der Kaiserbader Röhrenleitung war sehr emanationsreich, und die induzierte Aktivität klang folgendermaßen ab:

Zeit in Minuten:	15	30	45	60	75	90	105
Strahlung:	47,61	48,31	44,51	44,06	42,61	42,61	41,81

Zeit in Minuten:	120	3 Stdn.	4 Stdn.	11 Stdn.	19 Stdn.
Strahlung:	41,91	37,51	35,76	23,36	16,01

Nachdem die induzierte Strahlung anfangs mäßige Steigung zeigt, und nachher in der elften Stunde fast genau auf die Hälfte fällt $\left(\frac{47{,}61}{2} = 23{,}80 : 23{,}36\right)$ handelt es sich um reine Thoriumemanation, was wieder mit der chemischen Prüfung in ausgezeichnetem Einklang steht.

Sediment der Frauenquelle ist ebenfalls emanationsreich, aber das Abklingen der induzierten Aktivität verläuft anders, als das der bereits besprochenen:

Zeit in Minuten:	15	30	45	60	75	90	105	120
Strahlung:	33,3	27,63	23,2	20,9	15,68	14,48	12,08	8,3
Quotient für *Ra*-Emanation:	2,76	2,82	2,69	2,33	2,35	1,90	1,68	1,77
Quotient für Radiothorium-emanation:	2,63	2,54	2,61	2,39	2,63	2,09	2,21	2,71

Obwohl diese Bestimmungen mehrmals unter verschiedenen Umständen (= längere oder kürzere „Exposition“ usw.) wiederholt wurden, wurden immer genau dieselben Resultate erhalten, so daß man behaupten kann, daß es sich um Radiothoriumemanation handelt. Der Quotient für Radiothoriumemanation wurde aus den Daten berechnet, wie sie J. Elster und H. Geitel für Thermalschlamm aus Baden-Baden angegeben haben (l. c., 201).

Ein Sediment der Teplitzer Trinkwasserleitung (Köpfhügelreservoir) gab eine Emanation ab, die sich als reine Radiumemanation erwies, obwohl bei der Schwäche der Emanation nicht so genaue Werte gefunden wurden, namentlich tritt die Ungenauigkeit bei den Werten von der 75sten Minute an deutlich auf.

Zeit in Minuten:	15	30	45	60	75	90	105	120
Strahlung:	8,42	6,22	5,57	4,22	2,02	2,82	3,72	0,97
Quotient für Radiumemanation:	1,09	1,25	1,12	1,15	1,82	0,97	0,54	1,52

Dagegen lieferte das Sediment einer unterirdischen Quellenspalte (Franz-Josef-Straße), sowie Kalksinter derselben Provenienz genaue Werte, die sehr gut mit der induzierten Aktivität durch Radiumemanation übereinstimmen.

Das Sediment:

Zeit in Minuten:	15	30	45	60	75	90	105	120
Strahlung:	44,52	38,72	31,17	25,62	20,12	13,57	10,12	6,97
Quotient für *Ra*-Emanation:	2,07	2,01	2,01	1,90	1,83	2,02	2,00	2,12

Kalksinter:

Zeit in Minuten:	15	30	45	60	75	90	105	120
Strahlung:	32,4	29,95	23,15	18,30	14,3	10,15	6,7	4,35
Quotient für *Ra*-Emanation:	2,84	2,60	2,70	2,66	2,58	2,70	3,02	3,40

Bloß die letzten Werte: Q_{105} und Q_{120} weichen sehr vom Mittel ab, dagegen stimmen die übrigen vorzüglich überein. Die Natur der Emanation der erbohrten Porphyrmassen konnte nicht festgestellt werden, da ihre Menge zu klein war.

Chemische Untersuchung.

Um auch diejenigen radioaktiven Stoffe nachweisen und isolieren zu können, die emanationsfrei sind, wurden die Sedimente allgemein mit 10 Proz. Salzsäure am Wasserbade erschöpft, wobei sich ziemlich große Mengen von Kohlensäure (und bei Schlangenbadsediment auch Schwefelwasserstoff) entwickelten. Die HCl-Auszüge, die von Kieselsäure befreit wurden, enthielten fast die gesamten aktiven Stoffe, denn die Aktivität der unlöslichen Teile war gewöhnlich minimal. Sie wurden mit Ammoniak gefällt, im Filtrate wurde durch Ammoniumkarbonat die Ca-Gruppe abgeschieden, und durch Abdampfen des Filtrats rohe Alkalien gewonnen. Das mittels Ammoniak gewonnene Sediment enthielt fast den gesamten Teil der aktiven Stoffe, was sich durch Anwesenheit der Phosphorsäure erklären läßt. Es wurde in möglichst wenig Salzsäure gelöst, mit Ammoniak bis zur bleibenden Trübung so versetzt, daß die Reaktion der Flüssigkeit eben noch sauer war. Nachher mit Überschuß der Oxalsäurelösung versetzt, im Dunkel stehen gelassen, und abfiltriert. Durch Kalzination wurde die Oxalsäure zerstört, durch Auflösen in Salzsäure eine Lösung erhalten, aus der durch sukzessives Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium usw. auf übliche Weise die betreffenden Stoffe abgeschieden wurden. Ich habe mich an synthetischen Gemischen von der Brauchbarkeit dieser Methode überzeugt, die fast die gesamten aktiven Körper von dem überschüssigen Eisen abzuscheiden erlaubt. Nur in dem Falle, als Thorium fast ohne, oder mit sehr kleinen Mengen der seltenen Erden vorkommt, muß man eine andere Methode anwenden, und zwar benutzte ich die Kieselfluorwasserstoffsäure, wie es R. J. Meyer empfohlen hat. Eine synthetische Mischung von 0,1 g Thoriumnitrat (mit 6 H_2O) und 100 g festem Ferrichlorid ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) in 1 l Wasser gelöst, wurden mit Kieselfluorwasserstoffsäure gekocht, der gebildete Niederschlag abfiltriert, Filtrat mit Ammoniak gefällt, und nach ca. 6 Wochen auf Aktivität geprüft. Ich fand, daß dieser Niederschlag noch recht aktiv war, aber bei weitem weniger im Verhältnis zu demjenigen, der mittels Fluorkieselsäure gewonnen wurde, und in dem sich nach Zersetzen mit Schwefelsäure Thorium isolieren und nachweisen ließ (R. J. Meyer, D.R.P. 202523 und D.R.P. 214886).

In dem Filtrate nach der Oxalsäurefällung suchte ich nach Uran, indem die Flüssigkeit mit überschüssigem Ammonkarbonat versetzt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat abgedampft, und Uran nach üblichen Methoden gesucht wurde.

Um das aktive Barium aus der großen Menge des Kalziumchlorids isolieren zu können, wurde die betreffende Lösung mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert, und mit Natriumsulfatlösung von der Konzentration 3,70 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ auf 1 l Wasser versetzt. Das erhaltene Bariumsulfat wurde weiter auf übliche Weise weiter auf Bromid verarbeitet. Alkalien, die größtenteils aus Natriumkaliumchloridgemisch bestanden, wurden von Natriumsalz durch Natriumkobaltnitrit befreit.

Schlangenbadquellesediment: Es war eine ziemlich homogene, pastenförmige Masse, die ca. 51 Proz. Trockensubstanz enthielt. Seine Menge betrug 25 kg feucht. Bei der photographischen Prüfung (die immer mit „blinden“ Versuchen begleitet war) zeigten sich nach 42 tägiger Einwirkung deutliche Bilder, dagegen fielen dieselben mit natürlichem Baryt aus derselben Quelle negativ aus.

Es wurden in diesem Sediment gefunden: *Pb*, Spuren *Bi*, *Cu*, *Sn* (?), *Mn*, *Fe*, *Al*, Spuren *Zn*, Spuren *Cr*, seltene Erden, *Ca*, *Ba*, *Mg*, *Na*, *K*, CO_2, SiO_2, H_2SO_4, H_3PO_4 und H_2S (in der Form von Ferrosulfid). Uran konnte nicht nachgewiesen werden. Sulfide der ersten analytischen Gruppe wogen 1,087 g und bestanden größtenteils aus *PbS* mit Spuren von Bi_2S_3, sie wurden nicht getrennt. Sie besaßen gleiche Aktivität nach dem Herstellen, sowie nach 3 Monaten, und verursachten einen Potentialabfall von 11,4 V = 0,00015 E. S. E. und 125 g in 1 Stunde = 1310 V = 0,0178 E. S. E., waren ohne Emanation.

Die Oxalate der seltenen Erden waren deutlich rosa gefärbt, besaßen ein starkes Absorptionsspektrum der Didymkomponenten, und bestanden größtenteils aus Cer. Sie wurden mit siedender Ammoniumoxalatlösung partiell getrennt, und in Hydrate umgewandelt, die nach der Methode Stanek (mündliche Mitteilung) unter Äther getrocknet wurden, ihre Menge betrug 0,254 g, aber beide Anteile waren vollkommen inaktiv. Auch der eisen- und manganhaltige Niederschlag, den man von seltenen Erden abgetrennt hat, war inaktiv. Weiter wurden einige Gramm Bariumbromid erhalten von bedeutender Aktivität, die aber unglücklicherweise bis auf wenige Milligramm verloren gingen; dieselben erzeugten einen Potentialabfall von 11,55 V = 0.00015 E. S. E. mit starker Emanation. Magnesia war vollkommen inaktiv, auch in den folgenden Sedi-

menten. Die Menge des Kaliumchlorids war 12 g, und es war bald nach der Herstellung, sowie nach 3 Monaten gleich aktiv: 125 g in 1 Stunde 38,68 $V = 0{,}000526$ E. S. E. und war ohne Emanation.

Die Aktivität des Schlangenbadquellesediments wird durch die Anwesenheit von aktivem Blei (bzw. Wismut), Radium und aktiven Alkalien bedingt.

Steinbadquellesediment: Es standen ca. 54 kg des trockenen, und ziemlich homogenen Sediments zur Verfügung, und es wirkte deutlich nach 42 Tagen auf photographische Platten ein. Es wurden gefunden: *Pb*, *Bi*, *Cu*, *Fe*, *Mn*, seltene Erden mit „Didym"absorptionsspektrum, größtenteils aus Cerium bestehend, *Th*, *Al*, *Zn*, Spuren *Cr*, *Ca*, *Ba*, *Mg*, *Na*, *K*, SiO_2, H_2SO_4, H_3PO_4, CO_2. Uran konnte nicht nachgewiesen werden. Aktive Stoffe konnten größtenteils durch Salzsäure herausgelöst werden, und wurden durch Ammoniak gefällt, usw. wie oben.

Es wurden isoliert:

0,9125 g von Bleihydrat von der Aktivität in 1 Stunde $= 14{,}3\ V = 0{,}00019$ E. S. E. und 125 g in 1 Stunde 1959 $V = 0{,}0266$ E. S. E., ohne Emanation. Es behielt über ein halbes Jahr seine Aktivität unverändert, die ausschließlich durch α-Strahlen bedingt wird. Dagegen wurden einige Dezigramm Wismuthydrat erhalten, die absolut inaktiv waren. Statt Kadmium wurde aus ammoniakalischer Lösung unter Zugabe von Kaliumzyanid und Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Spur von sehr aktivem Sulfid erhalten, in dem aber bei sorgfältiger Prüfung bloß Blei nachgewiesen wurde. Die Hydrate der seltenen Erden wogen 5,5 g, und 0,1705 g der Erden, deren Oxalate sich im siedenden Ammoniumoxalat lösten. 5,091 g der Hydrate der seltenen Erden verursachten einen Potentialabfall in 1 Stunde von 198,7 $V = 0{,}0027$ E. S. E. und 125 g in 1 Stunde $= 4878\ V = 0{,}0663$ E. S. E. Potentialabfall durch Emanation in 1 Stunde $= 87{,}5\ V = 0{,}00119$ E. S. E. und 125 g in 1 Stunde $= 2209\ V = 0{,}03$ E. S. E. Die Emanation erwies sich als reine Thoriumemanation. 0,1705 g in Ammoniumoxalat löslichen Erden zeigten einen Abfall von 51,2 $V = 0{,}00069$ E. S. E. in 1 Stunde, 125 g $= 37\,530\ V = 0{,}5109$ E. S. E. und gaben auch nach 3 Monaten nach der Herstellung fast gar keine Emanation.

Gewonnenes Bariumbromid wog 0,135 g, Potentialabfall in 1 Stunde $= 52{,}0\ V = 0{,}00070$ E. S. E. und 125 g in 1 Stunde 48 140 $V = 0{,}655$ E. S. E. Emanation betrug in 1 Stunde $= 468{,}40\ V = 0{,}00637$ E. S. E., 125 g $= 433\,700\ V = 5{,}903$ E. S. E. und konnte genau als Radiumemanation charakterisiert werden. Die Alkalichloride

wogen 50 g, und 9,7805 g zeugten einen Abfall von 0,9 $V = 0,000012$ E. S. E. und 125 g 11,5 $V = 0,00015$ E. S. E. in 1 Stunde, ohne Emanation. Es wurde versucht, durch fraktionierte Kristallisation der Chloroplatinate die aktiven Stoffe anzureichern, aber ohne Resultat.

Die Aktivität des Steinbadschlammes wird durch aktives Blei, Thorium, Radium sowie aktive Alkalien bedingt.

Stadtbadsediment: Wie aus der Tabelle (S. 25) zu ersehen ist, besitzt dieses Sediment die größte Aktivität von allen. Trotzdem wurden bei der photographischen Prüfung nach ca. 60 tägiger Einwirkung relativ schwache Bilder erhalten. Dieses Sediment wog ca. 12 kg, war sehr feinkörnig, homogen, von graugelber Farbe, und in 10 Proz. Salzsäure zu ca. 50 Proz. löslich. Da der unlösliche Teil noch relativ stark aktiv war (125 g in 1 Stunde 1760 $V = 0,0239$ E.S.E.) wurde er mit Natrium-Kaliumkarbonat aufgeschlossen, und weiter auf oben angegebene Weise verarbeitet, wobei durch Kieselfluorwasserstoffsäure aktive Erden von Eisen usw. geschieden wurden. Dieses Sediment enthielt: *Pb*, Spuren *Bi*, *Th*, Spuren seltener Erden, *Fe*, *Mn*, *Al*, Spuren *Zn*, *Cr* und Spuren *Co* (aber kein *Ni*), *Ca*, *Ba*, *Mg*, *Na*, *K*; CO_2, SiO_2, H_3PO_4, H_2SO_4. Außerdem enthielt dieses Sediment 5 Proz. einer organischen Substanz, die in Chloroform löslich war mit brauner Farbe, und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb eine asphaltartige, schwarze Masse zurück. Auch in diesem Sediment wurde nach Uran erfolglos gesucht, es wurde nicht die winzigste Spur gefunden. Sedimente dieser Quelle, die in den Jahren 1906 und 1909 gesammelt wurden, verhielten sich sowohl chemisch als physikalisch vollkommen gleich. Es wurden isoliert:

14,16 g Bleisulfat, von der Aktivität 92,35 $V = 0,00125$ E. S. E. in 1 Stunde, = 125 g 815,2 $V = 0,01109$ E. S. E. und es gaben eine Emanation, obwohl sehr sorgfältig gereinigt wurde, 125 g in 1 Stunde = 129,7 $V = 0,00176$ E. S. E.

Einige Milligramme von Wismutoxychlorid besaßen die Aktivität von 4,35 $V = 0,000059$ E. S. E. in 1 Stunde.

Die winzige Menge des „Kadmium“sulfids (siehe oben) bewirkte einen Abfall von 3,85 $V = 0,000052$ E S. E. in 1 Stunde.

Einige Gramm (ca. 2) des Thoriumhydrates verhielten sich chemisch sowie physikalisch vollkommen normal.

Die Menge der vom Thorium abgeschiedenen seltenen Erden war äußerst klein, Oxalate sehr blaßrosa, mit deutlichem „Didym“spektrum. Sie verursachten einen Potentialabfall von 27,52 $V = 0,00037$ E. S. E. in 1 Stunde und ihre Emanation gab 4,8 $V = 0,00006$ E. S. E. in 1 Stunde.

Die kleine Menge der Emanation rührt vielleicht davon her, daß zur Messung Oxalate angewandt wurden.

Bariumbromid (ca. 5—6 g) wurden der fraktionierten Kristallisation. soweit es die Menge erlaubte, unterworfen. Die erste Kristallisation wog 0,02 g, Potentialabfall in 1 Stunde = 14,9 V = 0,00020 E. S. E. somit 125 g in 1 Stunde 93127 V = 1,267 E. S. E. Emanation: 24,4 V = 0,00033 E. S. E., 125 g in 1 Stunde = 76250 V = 1,037 E. S. E.

Zweite Kristallisation 0,484 g, Aktivität 57,5 V = 0,00078 E. S. E., 125 g in 1 Stunde 14850 V = 0,2021 E. S. E.

Emanation = 433,7 V = 0,0059 E. S. E., 125 g in 1 Stunde = 112000 V = 1,524 E. S. E.

Die Emanation wurde als reine Radiumemanation nachgewiesen.

Dritte Kristallisation, deren Menge 0,9505 g war, Aktivität 518,8 V = 0,00706 E. S. E., 125 g 68230 V = 0,928 E. S. E., Emanation in 1 Stunde 2403 V = 0,0327 E. S. E., 125 g in 1 Stunde 316 020 V = 4,301 E. S. E.

Die gesammelten Mutterlaugen besaßen noch eine bedeutende Aktivität.

Die Alkalichloride wogen ca. 2 g und waren vollkommen inaktiv.

Es wird also die hohe Aktivität des Stadtbadsediments durch Gegenwart von aktivem Blei, Wismut, aber hauptsächlich durch Thorium und Radium bedingt. Dadurch wird das eigentümliche Abklingen der durch Emanation induzierten Aktivität erklärt (siehe oben).

Kaiserbadsediment: Es war ein Absatz, der sich in ca. 40 Jahren in der Rohrleitung abgesetzt hat. Es waren braungraue, rindenförmige, feste Massen von deutlicher Kristallisation. Es löste sich unter Aufbrausen in Salzsäure, bis auf einen Rest von ca. 0,8 Proz. Im löslichen Teile wurden gefunden: *Pb*, Spuren *Bi*, *Sn*, Spuren *As*, *Fe*, *Mn*, *Al*, Spuren *Th*, *Ca* (hauptsächlich), Spuren *Ba* (?) und *Mg*. Von den Säuren war bloß CO_2 im löslichen Teile anwesend, während im unlöslichen Teile noch SiO_2 und relativ beträchtliche Mengen von Thorium waren, aber ohne andere seltene Erden. Deshalb befand sich die meiste Aktivität in diesem unlöslichen Rückstande. Man erhielt: Einige Milligramme von Wismuthydrat, dessen Aktivität relativ groß war: 22,25 V = 0,00030 E. S. E. ohne Emanation, das anwesende Blei war inaktiv. Dagegen zeigte sich das Thoriumhydrat selbstverständlich sehr aktiv, und die induzierte Aktivität durch Emanation klang normal ab. Barium konnte nur in unsicheren Spuren gefunden werden, so daß die Aktivität durch die Gegenwart von aktivem Wis-

mut, und hauptsächlich durch Thorium bedingt wird. Es ist interessant, die aktiven Bestandteile des Stadtbadsediments und des eben besprochenen zu vergleichen, denn das Thermalwasser der Stadtbadquelle wird in das Kaiserbad durch Röhrenleitung geführt, in der sich die oben besprochenen Inkrustationen abgesetzt haben. Wie aus den obigen Analysen zu ersehen ist, enthält das Stadtbadquellesediment Thorium und Radium gleichzeitig, dagegen weitergeleitetes Wasser scheint bloß Thorium mitzuführen, das sich teilweise (?) in Röhren abscheidet.

Zusammenfassung der Resultate: Die Quellensedimente des Teplitz-Schönauer Thermalgebietes, sowie die der Trinkwasserreservoirs sind sämtlich aktiv; von ihnen besitzt namentlich das Stadtbadsediment die größte und eine ziemlich konstante Aktivität, dann folgen Sedimente der Frauenquelle, des Schlangen- und Steinbades, was gerade im umgekehrten Verhältnis zu den Aktivitäten der betreffenden Wässer steht. Denn H. Mache und St. Meyer (Physik. Zeitschr. **6**, 692, 1905) fanden für Stadtbadquelle 0,00496, Frauenquelle 0,00581, Schlangenbad 0,00652 und Steinbadquelle 0,00659 E. S. E.; dagegen fanden sie das Quellengas der Stadtbadquelle sehr aktiv: 0,0219 E. S. E. Daraus folgt, daß man aus der Aktivität eines Quellenwassers oder Gases nicht die Aktivität eines Quellensediments beurteilen kann, was auch C. Engler und H. Sieveking (Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 1—25) bei anderen Quellen beobachteten.

Auch die Natur der Emanationen zeigt sich bei diesen Sedimenten verschieden, und es ist namentlich die Gegenwart von Radiothoriumemanation in dem Frauenquellesediment interessant.

Die durch Analyse abgeschiedenen und charakterisierten Stoffe bestehen aus Radium und Thorium (dieses Element fehlt in der Schlangenbadquelle) sowie deren Zerfallsprodukten: Radiothorium (Frauenquelle) und radioaktives Blei bzw. Wismut. Mit Ausnahme des Stadtbadquellensediments enthalten sie auch aktive Alkalien.

Uran ist in sämtlichen Sedimenten abwesend, ebenso wie es C. Engler und H. Sieveking (l. c.) bei Sedimenten von Baden-Baden fanden, H. Mache und St. Meyer (l. c.) bei Gasteiner Reissacherit, Giesel (Berichte **38**, 132—133) bei Fango, und Ackerboden von Capri.

Am Stadtbadquelle- und Kaiserbadröhrensediment bestätigt sich die Annahme von J. Elster und H. Geitel (Physikal. Zeitschr. **5**, 321, 1904; **7**, 445, 1906), daß das zuerst fallende Quellensediment am stärksten aktiv ist; in unserem Falle fällt das Radium gleich an der Ursprungs-

quelle (Stadtbad), und wird weiter bloß Thorium (nebst *Ra*-Emanation) mitgeführt (Kaiserbad).

Prag, Chemisch-pharmazeutisches Institut der k. k. böhmischen Universität.

(Eingegangen 4. Januar 1911.)

Berichte.

Bericht über die Kanalstrahlen im elektrischen und magnetischen Feld.

Von **H. v. Dechend** und **W. Hammer.**

(Mit 14 Figuren im Text und auf einer Tafel.)

Die ersten Versuche, Kanalstrahlen durch magnetische Kräfte zu beeinflussen, sind von ihrem Entdecker[1]) angestellt worden. Er gelangte zu dem Ergebnis, daß eine primäre Einwirkung eines Magnetfeldes nicht stattfinde, sondern eintretende Änderungen der Kanalstrahlen lediglich der Beeinflussung des Entladungsvorganges zuzuschreiben seien.

Erst Wien[2]) ist es gelungen, diese von Goldstein erkannte Fehlerquelle zu vermeiden und Kanalstrahlen einem starken magnetischen Feld auszusetzen, ohne daß gleichzeitig die Entladung selbst merklich beeinflußt wurde. Dabei ergab sich, daß ein Teil der Kanalstrahlen ablenkbar war. Ebenso gelang es ihm auch die Einwirkung eines elektrostatischen Feldes nachzuweisen.

Damit war es wahrscheinlich gemacht, daß die Kanalstrahlen als Ionenstrahlen aufzufassen sind, und die Möglichkeit erwiesen, sie nach denselben Methoden zu untersuchen, wie die Kathodenstrahlen.

Die Wienschen Versuche zeigten indessen gleichzeitig, daß das Verhalten der Kanalstrahlen im elektrischen und magnetischen Feld wesentlich komplizierter war, wie das von Kathodenstrahlen. Der exakten Durchführung einer analogen Theorie, wie sie damals für die

1) Goldstein, Berl. Ber. **39**, 691—699, 1886 und Wied. Ann. **64**, 38—48, 1898.

2) W. Wien, Wied. Ann. **65**, 440—452, 1898; Verh. d. D. phys. Ges. **17**, 10—12, 1898.

letzteren Strahlen schon vorhanden war, treten daher große Schwierigkeiten entgegen.

Diese Erkenntnis und der Umstand, daß die experimentellen Ergebnisse schwer reproduzierbar blieben, was wohl am besten dadurch gekennzeichnet wird, daß Goldstein[1]) noch im Jahre 1901 die Möglichkeit einer magnetischen Ablenkung bestreitet, haben wohl die meisten Forscher davon abgehalten, das Verhalten im elektrischen und magnetischen Feld eingehender zu studieren.

So kam es, daß in derselben Zeit, wo mehr als 15 $\frac{e}{m}$-Bestimmungen an Kathodenstrahlen vorgenommen wurden, nur eine einzige an Kanalstrahlen erfolgte. Sie wurde von Wien nach verschiedenen Methoden durchgeführt und blieb bis zum Jahre 1907 die einzige quantitative Grundlage aller Untersuchungen über Kanalstrahlen.

In diesem Jahre veröffentlichte J. J. Thomson[2]) seine Untersuchungen. Seine Bestimmung von $\frac{e}{m}$ führte zu demselben Wert, wie ihn Wien fand, seine weiteren Versuche ergaben dagegen zum Teil völlig von den bisherigen abweichende Resultate, und führten ihn zu Folgerungen, die sowohl für die Theorie der Kanalstrahlen, als auch für unsere Anschauungen von der Konstitution der Materie von großem Interesse sind. Indessen ist auf Grund neuerer Untersuchungen (W. Wien, Koenigsberger und Kutschewski, Gehrcke und Reichenheim und die Verfasser[3])) die Berechtigung der Thomsonschen Folgerungen zweifelhaft geworden.

Von den weiteren Ergebnissen der Kanalstrahlenforschung, soweit sie sich der elektrischen und magnetischen Ablenkung als Hilfsmittel bediente, sind insbesondere diejenigen von W. Wien von Wichtigkeit, die zu der Erkenntnis geführt haben, daß die spezifische Ladung der Kanalstrahlteilchen auf ihrer Bahn einem ständigen Wechsel unterworfen ist.

Wir geben nun zunächst die Theorie der Bewegung von geladenen Teilchen im elektrischen und magnetischen Feld, soweit sie bisher für die Kanalstrahlen in Betracht gekommen ist.

Die kinetische Energie, die ein Teilchen von der Masse m und der Ladung e erlangt, wenn es die Potentialdifferenz ΔV frei durchläuft, ist gegeben durch

1) Goldstein, Ber. d. D. phys. Ges. 3, 204, 1901.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. 13, 561, 1907.

3) Anm. b. d. Korrektur: und neuerdings von J. J. Thomson selbst. Phil. Mag. Febr. 1911.

$$\frac{1}{2} mv^2 = e \cdot \varDelta V,$$

woraus folgt

$$v = \sqrt{2 \frac{e}{m} \varDelta V.}$$

Zur Berechnung der elektrischen und magnetischen Ablenkungen legen wir folgendes Koordinatensystem zugrunde. Die ursprüngliche Geschwindigkeit v_0 des Teilchens habe die Richtung z.

Bei $z = 0$ trete es in ein elektrisches Kraftfeld von der Stärke $\mathfrak{E}$ ein, dessen Kraftlinien parallel der x-Achse verlaufen.

Dann gelten die Gleichungen

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = \mathfrak{E} e$$

$$\frac{dz}{dt} = v_0\,,$$

also ist

$$\frac{d^2 x}{dz^2} = \frac{e}{m v_0^2} \cdot \mathfrak{E}.$$

Da nun für $v = 0$ auch $\frac{dx}{dz} = 0$, so folgt

$$x = \frac{e}{m v_0^2} \int\limits_0^z dz \int\limits_0^z \mathfrak{E} dz.$$

Ist das Feld homogen und erstreckt sich von $z = 0$ bis $z = l$, so ist am Ende desselben

$$x = \frac{e}{m v_0^2} \cdot \mathfrak{E} \frac{l^2}{2}.$$

Die Tangente des Winkels, den die Bahn mit der z-Achse bildet, ist gegeben durch

$$\frac{dx}{dz} = \frac{e}{m v_0^2} \int\limits_0^z \mathfrak{E}\, dz.$$

Das homogene Feld von der Länge l wird demnach unter einem Winkel verlassen, der gegeben ist durch

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{e}{m v_0^2} \mathfrak{E} \cdot l.$$

Durchläuft das Teilchen nach Passieren des Feldes noch die feldfreie Strecke w, so ergibt sich daher als Gesamtablenkung (nach Fig. 1)

$$x = \frac{e}{m v_0^2} \mathfrak{E} \cdot l \left(\frac{l}{2} + w\right). \tag{2}$$

Tritt das Teilchen mit der Geschwindigkeit v_0 in ein magnetisches Feld von der Stärke $\mathfrak{H}$ ein, dessen Kraftlinien parallel zur x-Achse verlaufen, so ist die auf das Teilchen wirkende Kraft

$$\mathfrak{K} = [\mathfrak{H} e v],$$

demnach

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = - e \mathfrak{H} \frac{dz}{dt}$$

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = e \mathfrak{H} \frac{dy}{dt}.$$

Wir nehmen nun an, daß die Wirkung des Feldes so schwach bleibt, daß wir $\frac{dy}{dt}$ gegen $\frac{dz}{dt}$ vernachlässigen können, d. h. die dem

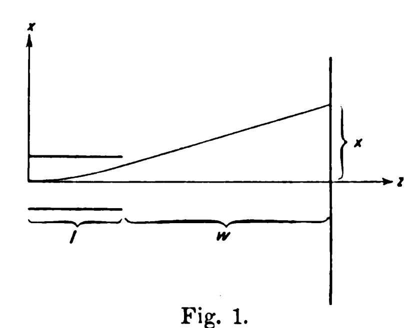


Fig. 1.

Teilchen durch das Magnetfeld erteilte Geschwindigkeit soll klein sein gegen die Strahlgeschwindigkeit, dann ist immer

$$\frac{dz}{dt} = v_0$$

und daher die entsprechende Lösung

$$y = \frac{e}{mv} \int_0^z dz \int_0^z \mathfrak{H} dz.$$

Diese Formel ist namentlich von Thomson benutzt worden. Sowie die Ablenkungen im Feld größer werden, gilt sie nicht mehr. Man ist dann gezwungen, die Differentialgleichungen für den gerade vorliegenden, natürlich erst auf irgendeinem Wege zu ermittelnden Feldverlauf zu integrieren, wie es z. B. Wien[1]) getan hat.

Für die meisten Fälle ist die Formel indessen ausreichend.

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **5**, 421, 1901.

Ist das Feld homogen und besitzt die Länge l', durchläuft ferner das Teilchen nachher noch die feldfreie Strecke w', so ergibt sich auf ähnliche Weise, wie oben

$$y = \frac{e}{mv} \mathfrak{H} l' \left(\frac{l'}{2} + w' \right).$$

Wir stellen die Formeln nochmals zusammen:

$$\text{Geschwindigkeit } v = \sqrt{2 \frac{e}{m} \Delta v}, \tag{1}$$

$$\text{Ablenkung im elektr. Feld } x = \frac{e}{mv^2} \int_0^x dz \int_0^x \mathfrak{E} dz = \frac{e}{mv^2} \cdot K_1, \tag{2}$$

$$\text{Ablenkung im magn. Feld } y = \frac{e}{mv} \int_0^x dz \int_0^x \mathfrak{H} dz = \frac{e}{mv} \cdot K_2. \tag{3}$$

Kombination von (1) und (3) oder (2) und (3) ergibt, wie bekannt, $\frac{e}{m}$ und v.

Die Kombination der elektrischen und magnetischen Ablenkung erfolgt nach Kaufmann zweckmäßig so, daß die Richtungen derselben senkrecht zueinander erfolgen.

Wir haben dies durch die Bezeichnung der Koordinaten bereits zum Ausdruck gebracht.

Unterwirft man einen Ionenstrahl gleichzeitig der elektrischen und magnetischen Ablenkung, so ist das Resultat verschieden, je nachdem er homogen ist oder nicht.

Der Schnitt eines abgelenkten homogenen Strahles mit einer senkrecht zu seiner Bahn liegenden Ebene ist ein einzelner Punkt, der eines inhomogenen dagegen besteht aus mehreren Punkten, die sich, wenn $\frac{e}{m}$ und v kontinuierlich variieren, zu einer Kurve aneinanderreihen müssen. Die Form dieser Kurve läßt Schlüsse zu über die Art der Inhomogenität. Wenn die elektrische und magnetische Ablenkung senkrecht zueinander erfolgen, so sind die Koordinaten irgendeines Punktes der Kurven gegeben durch (2) und (3). Daraus folgt, daß

$$\frac{y^2}{x} = \frac{K_2^2}{K_1} \frac{e}{m}. \tag{4}$$

$$\frac{y}{x} = \frac{K_2}{K_1} \cdot v. \tag{5}$$

Ist $\frac{e}{m}$ konstant und v variabel, so muß demnach $\frac{y^2}{x}$ konstant sein, d. h. die Kurven sind Parabeln, ist dagegen $\frac{e}{m}$ variabel und v konstant, so ist $\frac{y}{x}$ konstant, die Kurve also eine Gerade.

Variiert dagegen sowohl $\frac{e}{m}$, wie v, so ergibt sich eine andere Kurve.

Bei der Entscheidung über die Kurvenform ist zu beachten, daß man die Größe der Ablenkungsfelder so zu wählen hat, daß eine etwaige Krümmung auch auffallen kann. Der Parameter einer konstantes $\frac{e}{m}$ anzeigenden Parabel ist nun gegeben durch $p = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \frac{K_2^2}{K_1}$. Da nun die Krümmung der Parabel $\rho = \sqrt{\frac{(p + 2x)^3}{p}}$, so folgt, daß mit abnehmendem $\frac{K_2^2}{K_1}$ die Krümmung zunimmt. Um zwischen konstantem v und konstantem $\frac{e}{m}$ zu entscheiden, ist daher schwaches Magnetfeld und starkes elektrisches Feld anzuwenden, und außerdem in der Nähe des Scheitels der Kurven zu untersuchen, wo die Krümmung am stärksten ist, also v groß zu wählen.

Aus (1) und (2) folgt, daß

$$x = \frac{K_1}{2 \cdot \Delta V},$$

d. h. die elektrische Ablenkung aller geladenen Teile eines Ionenstrahls ist die gleiche $\left(\text{unabhängig von } \frac{e}{m}\right)$, wenn die Teile alle dieselbe beschleunigende Potentialdifferenz durchlaufen haben und ihre Ladung im Ablenkungsfeld dieselbe ist, wie im Beschleunigungsfeld.

Wir heben diese Folgerung deswegen besonders hervor, weil sie mehrfach nicht genügend beachtet worden ist.

Wien hat bei einer seiner $\frac{e}{m}$-Bestimmungen die Größe $\frac{e}{mv^2}$ nicht nach Gleichung (2) aus der elektrischen Ablenkung bestimmt, sondern aus der Wärmewirkung und transportierten Ladung.

Empfängt ein von den Kanalstrahlen getroffener Bolometerstreifen in der Sekunde die Wärmemenge Q, so ist, wenn $\mathfrak{A}$ das mechanische Wärmeäquivalent, n die Zahl der in der Sekunde auftreffenden Teilchen ist,

$$n \cdot \frac{mv^2}{2} = \mathfrak{A} Q.$$

Bestimmt man ferner die in der Sekunde aufgefangene Ladung

$$E = ne,$$

so findet man

$$\frac{e}{mv^2} = \frac{E}{2\mathfrak{A} Q}.$$

Wirkungen der Kanalstrahlen, die zum Nachweis ihrer Ablenkbarkeit geeignet sind.

Die Kanalstrahlen wurden durch die Fähigkeit, auf ihrer Bahn im Gase Lichtemission zu veranlassen, entdeckt. Diese Wirkung ist aber nur in Gasen von relativ hohem Druck vorhanden. (Größenordnung: Oberhalb einiger Zehntausendstel mm Quecksilberdruck. Koenigsberger und Kutschewski[1]), v. Dechend und Hammer[2]).) Da der Strahl bei diesen Drucken noch ziemlich diffus ist und das Leuchten stets in Verbindung mit starker Ionisation auftritt, so ist diese Wirkung zu quantitativer Beobachtung der magnetischen und insbesondere der elektrostatischen Ablenkung wenig geeignet.

Da die Kanalstrahlen wenigstens teilweise aus positiv geladenen Teilchen bestehen, so können sie einem von ihnen getroffenen Körper positive Ladung erteilen. Man kann also ihr Vorhandensein und ihre Bahn durch passend aufgestellte Auffänger untersuchen. Ist aber der Druck im Beobachtungsraum nicht sehr niedrig, so werden im Gase Ionen gebildet, welche durch irgendwelche Triebkräfte (Diffusion, elektrische Felder usw.) in den Auffänger gelangen und die Deutung der Resultate erschweren können. Derartige Messungen sind also nur im höchsten Vakuum (unter $5{,}10^{-5}$ mm Quecksilbersäule) einwandfrei, lassen aber auch dann keine sehr scharfen Einstellungen zu, weil die Dimensionen eines Auffängers eine exakte Festlegung des Strahlendes verhindern.

Treffen die Strahlteilchen auf einen festen Körper auf, so wird derselbe infolge der Absorption ihrer kinetischen Energie erwärmt. Man kann daher diese Energie mit einem Thermoelement oder einer Bolometeranordnung ermitteln. Auch hierbei wird die Schärfe der Bahnbestimmung keine sehr große sein.

---

1) Koenigsberger und Kutschewski, Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie d. Wiss., 4. Abh., S. 7.

2) v. Dechend und Hammer, Ber. d. Freiburger Naturforschenden Ges. **18**, 70.

Goldstein [1]) hat die Röhrenwandung vergoldet und fand, daß der Metallüberzug an den von Kanalstrahlen getroffenen Stellen nach einiger Zeit verschwand, so daß dieselben durchsichtig wurden. Diese Wirkung ist noch nicht zu messenden Versuchen über Ablenkbarkeit verwendet worden.

Die Verfasser [2]) ließen die Strahlen auf eine versilberte Glasplatte fallen und konstatierten eine Modifizierung der Silberschicht, aber nicht Zerstäubung, an den getroffenen Stellen, die ein scharfes Bild des Strahlquerschnittes gab.

Näheres über diese Methode, die sich gut zur Messung der Ablenkungen eignet, soll weiter unten mitgeteilt werden.

Koenigsberger und Kutschewski [3]) haben lichtempfindliches Papier (Velox-Papier) in den Strahlenweg gebracht und an den getroffenen Stellen nach einer Expositionszeit von 10—50 Sekunden Schwärzung beobachtet. Ob es sich hierbei um eine primäre chemische Einwirkung handelt, ist noch nicht ganz sicher, da die Beobachter mitteilen, daß die Bromsilberschicht an den betreffenden Stellen schwach geleuchtet habe. Es könnte sich also auch um einen sekundären Effekt handeln. Mitteilungen über messende Versuche nach diesem Verfahren liegen zurzeit noch nicht vor [4]).

Die gebräuchlichste Methode, die Ablenkungen festzustellen, ist die Beobachtung der Fluoreszenzflecken [5]), die die Strahlen auf geeigneten Substanzen erzeugen. Glas fluoresziert je nach seiner Zusammensetzung in verschiedener Intensität und Farbe. Auch scheint die Beschaffenheit der Oberfläche, die von der Gasfüllung und Vorgeschichte abhängt, von Einfluß zu sein.

Wesentlich größere Helligkeit geben verschiedene andere Substanzen. J. J. Thomson [6]) findet Willemit als am besten geeignet. Die Verfasser [7]) haben gefunden, daß Gieselsche Sidotblende (Zink-

1) Verh. d. D. phys. Ges. 1902, 237.

2) Ber. d. Naturforschenden Ges. Freiburg 1910, **18**, 127—132, 1911 u. Zeitschr. f. Elektrochemie 1911, S. 235.

3) Phys. Zeitschr. **11**, 666, 1910. Koenigsberger und Kutschewski machen neuerdings noch darauf aufmerksam, daß Zehnder schon 1903 beobachtet hat, daß Kanalstrahlen auf Brom und Chlorsilberschichten, sowie auf gewöhnliches Schreibpapier einwirken. Es handelt sich indessen bei Zehnders Versuchen immer nur um unzerlegte Strahlen.

4) Vgl. Nachtrag.

5) Arnold, Wied. Ann. **61**, 313, 1897.

6) Phil. Mag. 561, 1907.

7) v. Dechend und Hammer, Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akademie d. Wiss., 21. Abh., S. 7.

sulfid mit einem kleinen Zusatz von Kupfer), die bei Kathodenstrahlen die besten Resultate ergibt, auch bei Kanalstrahlen noch besser wirkt, wie Willemit. Doch ist es schwerer, gute Sidotblendenschirme gleichmäßig und so dünn, daß man sie in der Durchsicht benutzen kann, herzustellen, als Willemitschirme. Wichtig ist, daß das benutzte Bindemittel wenig Dämpfe abgibt und dadurch nicht das Vakuum verschlechtert. J. J. Thomson erhält mit Wasserglas die besten Resultate. Man muß vermeiden, daß das Bindemittel die einzelnen Körnchen der fluoreszierenden Substanz umhüllt und darf daher nicht eine Paste aus Wasserglas und Sidotblende auf den Schirm streichen. Man muß vielmehr die Blende auf die mit Wasserglas bestrichene Platte gleichmäßig dünn aufsieben. Bei Verwendung von Sidotblende ist zu beachten, daß dieses Präparat bis zu einigen Minuten nachleuchtet. Man muß daher nach einer Änderung der Ablenkungsfelder etwas warten, um nicht durch die Nachbilder getäuscht zu werden. Willemit zeigt diesen Effekt nicht. Die Schirme büßen nach einiger Zeit die Fähigkeit zu leuchten teilweise ein, besonders an der vom unabgelenkten Strahl getroffenen Stelle. Bei Sidotblende ist es uns[1]) gelungen, den szintillatorischen Charakter der von Kanalstrahlen erregten Fluoreszenz nachzuweisen.

Wien hat die Ausmessung der Lage der Flecken in der Weise vorgenommen, daß er außen auf dem Glase einen Raster aus kreuzweis gespannten Fäden anbrachte. J. J. Thomson zeichnet die Flecken auf der Rückseite des Schirmes nach und paust sie durch. Die Verfasser haben die Flecken photographiert. Es sind hierzu auch bei Verwendung höchst empfindlicher Platten und eines sehr lichtstarken Objektivs Expositionszeiten von 1—2 Stunden nötig. Die Bilder gestatten exakte Ausmessung unter dem Mikroskop.

Zum Schluß soll noch darauf hingewiesen werden, daß die bei schlechtem Vakuum eintretende Ionisation des Gases die Beobachtung der Flecken erschwert. Der ganze Schirm leuchtet dann schwach infolge auftreffender sekundär entstandener Ionen und Elektronen und man sieht statt definierter Flecken nur Maxima im diffusen Leuchten. Dies tritt besonders bei empfindlichen Schirmen auf.

Wir gehen nunmehr zur Betrachtung der Arbeiten über die Ablenkungen der Kanalstrahlen über und werden hierbei die historische Reihenfolge innehalten. Die eingehendere Diskussion der Ergebnisse

1) v. Dechend und Hammer, Verh. d. D. phys. Ges. 1910, S. 531.

und Aufklärung von Widersprüchen soll erst bei Behandlung der neueren Arbeiten versucht werden.

Im Jahre 1898 hat W. Wien[1]), nachdem er aus Auffängermessungen geschlossen hatte, daß die Kanalstrahlen positive Ladung transportieren, dieselben auf elektrostatische und magnetische Ablenkbarkeit hin untersucht. Die zur elektrostatischen Ablenkung verwendete Anordnung bestand aus einer Metallplatte mit einem Loche von 2 mm Durchmesser, auf die das Entladungsrohr und das Beobachtungsrohr — letzteres von 9 cm Länge — beiderseits aufgekittet waren. Das Beobachtungsrohr enthielt zwei Platten von 5 cm Länge in 1,7 cm Abstand.

Bei Anlegung einer Potentialdifferenz von 2000 Volt an diese wurde der von dem Kanalstrahl auf dem Röhrenende erzeugte Fluoreszenzfleck um 6 mm nach der negativen Platte hinabgelenkt. Dabei blieb das Feld nur einige Zeit statisch, später wurde die durch die Strahlen erzeugte Ionisation so groß, daß die Entladung zwischen den Platten einsetzte.

Schwieriger war es, die magnetische Ablenkung einwandfrei zu zeigen, da es Wien nicht gelang, einen definierten Strahl von mehr als etwa 9 cm Länge zu erhalten. Das Magnetfeld mußte daher sehr stark sein und so kam es, daß es die Entladung selbst störte.

Um dem Einwand zu entgehen, daß die von ihm beobachtete magnetische Beeinflussung des Strahles nur in einer sekundären Wirkung der Veränderungen der Entladungsbedingungen beruhe, hat er als Kathode eine 2 cm dicke Eisenplatte mit einem Loche von 2 mm Durchmesser verwendet und das Entladungsrohr durch einen Eisenzylinder von 2,5 cm Wandstärke magnetisch geschützt (Fig. 2). Der Rest der trotz des Schutzes noch auf die Entladung einwirkenden Kräfte störte, wie besondere Versuche zeigten, nicht mehr. Er konnte dann mit einem Feld von ungefähr 3250 C. G. S. den Strahl um 6 mm ablenken. Sowohl das magnetische wie das elektrostatische Feld zog den Fluoreszenzfleck in ein Band auseinander. Dies schien darauf hinzudeuten, daß man im Strahl Ionen von verschiedener Ablenkbarkeit vor sich habe.

Wien berechnet sodann aus der Größe der Ablenkungen, den Feldstärken und Apparatdimensionen die Geschwindigkeit der am meisten abgelenkten Teilchen zu $3{,}6 \cdot 10^7$ cm sec^{-1} und das Verhältnis von Ladung zur Masse $\left(\frac{e}{m}\right)$ zu $3{,}1 \cdot 10^4$.

1) Wied. Ann. **65**, 447, 1898.

In seiner zweiten Untersuchung vom Jahre 1901 geht Wien[1]) darauf aus, einen Zusammenhang zwischen der chemischen Natur des Gasinhaltes und dem $\frac{e}{m}$ der Strahlen zu finden. Die Anschauungen von Riecke[2]), Ewers[3]) und Bose[4]), nach denen die Teilchen nicht aus Gasionen, sondern aus Elektrodenmaterial bestehen sollten, hält er nicht für wahrscheinlich. Er bemüht sich mit reinen Gasen (Wasserstoff und Sauerstoff) sowie mit Luft unter Ausschluß von Dämpfen allerart zu arbeiten und vermeidet daher in seiner Anordnung alle Fettschliffe und Kittungen. Die Kathode bestand aus einem Eisenzylinder von 3,5 cm Länge mit einem Loche von 2 mm Durchmesser,

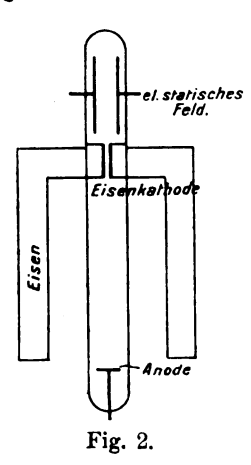


Fig. 2.

der lumensperrend das Rohr in den Entladungsraum und den Beobachtungsraum trennte. Der letztere war nur 6 cm lang und enthielt zwei Platten parallel zur Achse für die elektrostatische Ablenkung, über das Rohr war außen bis zu der Stelle, wo die Eisenkathode lag, eine 3 cm dicke Eisenplatte geschoben, die im Verein mit einem 40 cm langen Eisenzylinder von 5 cm Wandstärke den Entladungsraum nahezu vollständig magnetisch schützte. Reiner Wasserstoff und Sauerstoff wurden elektrolytisch hergestellt und durch Chlorkalzium und Phosphorpentoxyd getrocknet. An Stelle von Hähnen wurden, um Fettdämpfe auszuschließen, Quecksilberabschlüsse verwendet und die

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **5**, 421, 1901.
2) Riecke, Gött. Nachrichten 1898, S. 137.
3) Ewers, Wied. Ann. **69**, 167, 1899.
4) Bose, Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 718, 1900.

Quecksilberdämpfe durch zwischengeschaltete Röhren mit Schwefel beseitigt. Die Schwefeldämpfe wurden durch Kupferspäne vom Entladungsrohr ferngehalten.

Über den Druck im Rohr macht Wien keine quantitativen Angaben, doch muß derselbe, auch geringe Anomalität des Kathodenfalles vorausgesetzt, ziemlich hoch gewesen sein, da er nur bis etwa 12000 Volt Entladungsspannung ging.

Zur Bestimmung von $\frac{e}{mv^2}$ konnte die Berechnung aus dem Entladungspotential, die Erwärmung eines Bolometers und die Messung der elektrostatischen Ablenkung verwendet werden.

Von letzterer Methode sieht er schließlich deshalb ab, weil sie nur bei einem so niedrigen Druck brauchbare Resultate ergab, daß die Entladung unregelmäßig wurde. Das Feld für die magnetische Ablenkung erwies sich als stark inhomogen wegen der Nähe des Eisenpanzers. Es stieg nahezu proportional mit zunehmendem Abstand von demselben an, wie Abtasten mit einer Wismutspirale zeigte. Wien berechnet daher die Größe der Ablenkung für ein Feld von derartiger Verteilung.

Es zeigte sich nun trotz gleichmäßiger Entladungsspannung (Influenzmaschine), daß die Kanalstrahlen im Magnetfeld nicht einheitlich abgelenkt wurden, wie man es bei Kathodenstrahlen unter solchen Bedingungen beobachtet. Ein Teil, welcher auf seiner Bahn im Gase stark leuchtete, aber nur schwache Glasfluoreszenz hervorrief, wurde überhaupt nicht abgelenkt, dann folgte ein Band, welches ein Helligkeitsmaximum besaß. Für die am wenigsten abgelenkten berechnete er aus Feldstärke und Entladungspotential (9000 Volt) $\frac{e}{m} = 10{,}1$, für die am meisten abgelenkten ist $\frac{e}{m} = 36360$ und für das Helligkeitsmaximum $= 1010$. Dies Ergebnis änderte sich nicht mit der Gasfüllung und bei Verwendung einer vergoldeten Eisenkathode. Der letztere Umstand spricht gegen die Ansicht derjenigen Forscher, welche annahmen, daß die Kanalstrahlteilchen aus dem Elektrodenmaterial beständen.

Wien zog aus diesen Ergebnissen den Schluß, daß man es bei den Kanalstrahlen nicht mit gewöhnlichen Gasionen zu tun habe.

Er bestimmt dann ferner $\frac{mv^2}{2}$ und e durch Messung der Erwärmung eines Bolometers und der demselben von den Strahlen erteilten

Ladung. Die Messungen wurden in der Weise vorgenommen, daß einmal das ganze Strahlenbündel auf das Bolometer auffiel, und dann nur der unablenkbare Rest nach magnetischer Ablenkung der übrigen. Die Beobachtungen zeigten bei Erregung des Magnetfeldes eine erhebliche Abnahme der Aufladung, während die Erwärmung dadurch nur sehr wenig verringert wurde. Die auf diese Weise gemessene gesamte Energie fiel stets kleiner aus als die aus dem Entladungspotential berechnete.

Wien folgert aus seinen Versuchen, daß die Teilchen nicht alle von demselben Feld beschleunigt worden sind und daß sie zum Teil ihre positive Ladung auf ihrer Bahn vor und hinter der Kathode durch Aufnahme von negativen Elektronen verringert haben.

In der folgenden Arbeit (1902) wendet sich Wien[1]) zunächst gegen einige Bedenken Goldsteins, dem es nicht gelungen war, Ablenkungen der Kanalstrahlen zu erhalten und gibt noch einmal die hierfür zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln an. Er beschreibt dann die Änderungen der Fluoreszenzfarbe bei Füllung des Rohres mit verschiedenen Gasen und Quecksilberdampf; es braucht an dieser Stelle darauf nicht näher eingegangen zu werden, da diese Beobachtungen für die Ablenkbarkeit selbst nicht von Wichtigkeit sind.

Er untersuchte wieder die elektrostatische Ablenkung mit einer ähnlichen Anordnung, wie früher, wobei sich ebenso wie bei der magnetischen ein kontinuierliches Band vom neutralen Fleck aus zeigte. Wenn die einzelnen Strahlteilchen nicht alle das ganze beschleunigende Feld durchlaufen haben, so müssen die schnellsten bzw. die mit dem größten $\frac{e}{m \cdot v^2}$ ein Minimum der Ablenkung zeigen, d. h. es muß auf den unablenkbaren Fleck erst ein dunkler Zwischenraum folgen, an den sich dann der Fluoreszenzstreifen anschließt. Da dies nun nicht der Fall ist, so findet Wien als einzig mögliche Deutung, daß die Ionen während des Passierens des Ablenkungsfeldes ihre Ladung zum Teil verloren haben.

Er geht dann dazu über, die Strahlen gleichzeitig magnetisch und elektrostatisch abzulenken und zwar so, daß die Ablenkungen senkrecht zueinander erfolgen. Die verwendete Anordnung war im wesentlichen die in Fig. 2 abgebildete mit magnetischem Schutz des Entladungsraumes, wobei der Beobachtungsraum noch zwei Platten von 6 cm Länge in 5,5 cm Abstand für die elektrostatische Ablenkung besaß. In sehr reinem Wasserstoff zeigte sich bei 30000 Volt Entladungs-

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 8, 244, 1902.

spannung ein ziemlich gerader Streifen, der mit den Kraftlinien der beiden Felder einen Winkel bildete. Aus den Ordinaten der Lage des Fluoreszenzmaximums, den Feldstärken und Apparatdimensionen ergab sich für die betreffenden Strahlen die Geschwindigkeit v zu

$$1{,}5 \cdot 10^8 \text{ cm sec}^{-1} \quad \text{und}$$

$$\frac{e}{m} = 7445 .$$

Dieser Wert ist von derselben Größenordnung wie der aus der Elektrolyse bekannte Wert von $\frac{e}{m}$ für Wasserstoffionen, der 9760 beträgt.

Außerdem war noch eine schwache Helligkeit auf der entgegengesetzen Seite wahrzunehmen. Dieses deutet auf das Vorhandensein von negativen Ionenstrahlen hin. Kathodenstrahlen, also Elektronen, können es nicht gewesen sein, da diese bei einem Magnetfeld von solcher Stärke den Schirm gar nicht hätten erreichen können. Bei Luftfüllung und einem Entladungspotential von 45000 Volt war der Streifen schwach gekrümmt, also v nicht ganz konstant,

$$\frac{e}{m} = 3570 .$$

In reinem Sauerstoff war das $\frac{e}{m}$ bei einer Messung 9800, bei einer anderen 7500, d. h. es traten wieder Werte auf, die auf Wasserstoffionen deuteten. Doch war die Helligkeit der Fluoreszenzstreifen erheblich geringer.

Wien nimmt an, daß auch bei Füllung mit anderen Gasen Verunreinigungen mit Wasserstoff vorgelegen haben; es ist dies leicht möglich, da die Trocknung des Rohres nicht sehr energisch war. Er folgert aus diesen Versuchen, daß die Kanalstrahlteilchen mit großer Wahrscheinlichkeit aus Gasionen, in der Hauptsache aus Wasserstoff, bestehen und daß ferner, wie besonders die elektrostatische Ablenkung zeigt, die Teilchen ihr $\frac{e}{m}$ auf ihrem Wege in den ablenkenden Feldern ändern, so daß nur die am meisten abgelenkten ihre ursprüngliche Ladung auf ihrer ganzen Bahn beibehalten haben.

In seiner nächsten[1]) Arbeit sucht Wien den Widerspruch gegen die Gasionenhypothese, der in dem Auftreten von Teilchen mit

$$\frac{e}{m} = 9000$$

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **9**, 660, 1902.

(Wasserstoff) auch bei Sauerstoffüllung besteht, dadurch aufzuklären, daß er Wasserdampf nach Möglichkeit von seinen Röhren fernhält. Er läßt zu diesem Zweck den Sauerstoff durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Schlangenrohr streichen und konstatiert bei fast vollständigem Verschwinden von Teilchen mit

$$\frac{e}{m} = 9000$$

ein Maximum des Fluoreszenzstreifens für ein

$$\frac{e}{m} = 470.$$

Bei weitgehender Trocknung mit sublimiertem Phosphorpentoxyd gibt eine Messung ein Maximum für 750, doch ließen sich schwache Andeutungen von Teilchen mit

$$\frac{e}{m} = 9000$$

meistens nicht vermeiden. Der elektrolytische Wert von $\frac{e}{m}$ für Sauerstoff liegt bei 610, so daß die gefundenen Werte auf Sauerstoffionen gedeutet werden können.

Er betont nochmals das Auftreten eines geraden Streifens vom unabgelenkten Fleck aus, wodurch 1. konstante Geschwindigkeit und 2. eine kontinuierliche Abnahme der Ladung nachgewiesen sei. Wien neigt daher der Annahme zu, daß die Ladung des negativen Elektrons erheblich kleiner sei als bisher angenommen wurde, da nur so eine kontinuierliche Abnahme der spezifischen Ladung der positiven Ionen durch allmähliche Aufnahme von Elektronen erklärt werden könne. Er erwähnt ferner die Annahme als möglich, daß die Verkleinerung des $\frac{e}{m}$ durch Anlagerung neutraler Partikel an das Ion zu einem Molekülkomplexe entstehe, also durch eine Erhöhung von m. Er selbst hält hier diese Erklärung wegen ihrer Kompliziertheit für die unwahrscheinlichere. Außerdem muß gesagt werden, daß eine Anlagerung von Masse nach Passieren des beschleunigenden Feldes zwar das mv vergrößern und damit die magnetische Ablenkung verkleinern kann; es kann aber nicht mv^2 größer werden, so daß diese Erklärung nicht zur Deutung des elektrostatischen Ablenkungsstreifens zu dienen vermag, man müßte denn die Zusatzannahme machen, daß diese neutralen Massen eine nach Richtung und Größe vergleichbare Geschwindigkeit besitzen, wie die Ionen, an die sie sich anlagern.

Stark hat nun diese Verhältnissse durch die Hypothese aufzu-

klären versucht, daß alle Ionen zwar das beschleunigende Feld im geladenen Zustand durchlaufen, daß aber einige derselben an verschiedenen Stellen der Ablenkungsfelder ein negatives Elektron aufnehmen, dadurch neutral werden und mithin in ihrem weiteren Verlauf keine Ablenkung mehr erfahren. Er berechnet, daß unter dieser Annahme der Fluoreszenzstreifen nahezu geradlinig sein muß, wie es Wien beobachtet hatte. Man braucht also nach dieser Hypothese keine neuen Annahmen über die Größe der Ladung eines Elektrons zu machen.

Wien[1]) macht hiergegen geltend, daß dann schon ein schwaches Magnetfeld genügen müsse, um von einem Auffänger alle geladenen

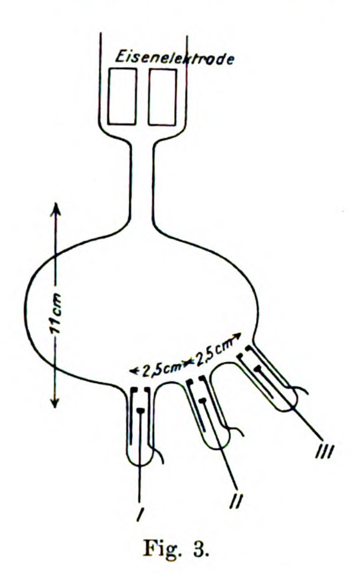


Fig. 3.

Teilchen fernzuhalten. Seine früheren Versuche hatten aber gezeigt, daß auch bei Anwendung starker Felder eine in den Weg des unabgelenkten Strahles gebrachte Platte noch eine erhebliche Ladung annimmt, wenn auch eine gewisse Verringerung derselben bei Ablenkung des ablenkbaren Teiles eintritt. Er folgert daraus, daß auch die sehr schwach oder gar nicht vom Feld beeinflußten Teilchen eine Ladung transportieren und sucht diese Ansicht durch besser definierte Auffängermessungen zu stützen. Das verwendete Rohr zeigt Fig. 3. Der aus dem Kanal der Eisenkathode tretende Strahl fällt auf die Auf-

1) Wien gibt an, daß er schon ein Jahr vorher von Mie auf diese Hypothese brieflich aufmerksam gemacht wurde.

fangeplatte I, die durch einen Faradayzylinder statisch geschützt war. Vom Auffänger I flossen dann je nach der Entladespannung und Gasfüllung (Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure) Ströme von

$$0{,}8 - 6{,}8 \cdot 10^{-8} \text{ Ampere}$$

ab, während II und III stromlos blieben. Durch geeignete Magnetfelder konnte der ablenkbare Teil in die Auffänger II und III getrieben werden. In I nahm dann die Stromstärke ab, während in II und III sich Ladungen bemerkbar machten. Aber auch bei den stärksten Feldern war es nicht möglich, im Auffänger I den Strom unter etwa 20 Proz. des Anfangswertes herunterzudrücken. Es zeigte sich, daß in Wasserstoff der Anteil an ablenkbaren Teilchen größer war, als in den anderen Gasen.

Wien hält diese Versuche für unvereinbar mit der Hypothese von Stark und Mie, daß der unablenkbare Strahl nur ungeladene Atome enthielte. Da er andererseits zugibt, daß eine Anzahl von Gründen gegen eine Teilbarkeit des Elementarquantums spreche, so hält er jetzt die Annahme einer Bildung von Molekülkomplexen für die bessere Erklärung seiner Ergebnisse. Da aber für Teilchen mit Elementarladung, welche weniger als 0,1 mm von einem mehr als 3000 Einheiten betragenden Magnetfeld abgelenkt werden, Molekulargewichte von mehr als 10000 folgen würden, so glaubt er, daß man durch die Annahme, daß die betrachtete Hypothese wenigstens für einen Teil des Strahles zutrifft, allzu unwahrscheinlichen Zahlen entgehen könne.

Zum Schluß weist er noch auf die Möglichkeit hin, die Hypothese von Stark und Mie umzukehren. Die Kanalstrahlteilchen sollten sich demnach in der Nähe der Kathode alle neutralisieren; wenn sie dann an verschiedenen Stellen des Ablenkungsfeldes ein Elektron abspalten, so müßte eine ungleichmäßige Ablenkung und gleichzeitig eine Aufladung des Auffängers auch durch den unabgelenkten Strahl erfolgen.

Die Berechnung dieses Falles führt, wie wir bemerken möchten, ebenfalls zu dem Schluß, daß die Ablenkungsstreifen vom neutralen Fleck ausgehende Gerade sein müssen.

Nach Wien hat zunächst J. J. Thomson[1] $\frac{e}{m}$-Bestimmungen an Kanalstrahlen unter Benutzung gekreuzter magnetischer und elektrostatischer Ablenkung gemacht. Er verwendet den erheblich stärker phosphoreszierenden Willemit statt des Glases. Die Einrichtung seines Rohres ist aus Fig. 4 ersichtlich. Um einen kleinen, defi-

1) Phil. Mag. 1907, May.

nierten Phosphoreszenzfleck zu erhalten, setzt er in die Bohrung K ein Morphiumspritzenmundstück ein. Der Entladungsraum ist durch eine dicke Eisenplatte und ein passend gebogenes Eisenblech magnetisch geschützt. Die Entfernung vom Kanalende bis zum Schirm beträgt 9 cm, die Länge der Ablenkungsplatten 3 cm und ihr Abstand 0,3 cm.

Die magnetische Ablenkung J des Fleckes ist in diesem Fall gegeben durch die Gleichung (3)

$$J = \frac{e}{mv}\left(\int_0^{l+d} dz \int_0^z H dz\right).$$

J. J. Thomson verzichtet auf eine Berechnung des Feldintegrals und wertet dasselbe folgendermaßen aus. Am Kanalende wurde

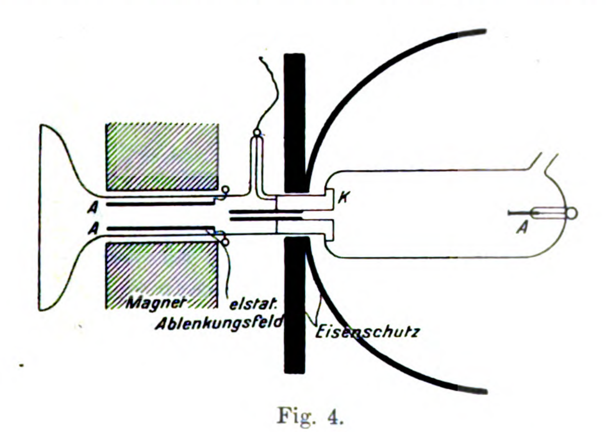


Fig. 4.

nach Entfernung des Beobachtungsrohres ein dünner Draht befestigt, der über eine leicht bewegliche Rolle lief und durch ein kleines angehängtes Gewicht gespannt wurde. Die Lage der Rolle wurde so gewählt, daß der Draht in demselben Abstand vom Kanalende den vorher der Schirm gehabt hatte, dieselbe Ordinate wie der abgelenkte Fleck besaß. Durch den Draht floß ein gemessener Strom i von der Befestigungsstelle zur Rolle. Wurde das Magnetfeld erregt, so bog sich der Draht durch, so daß man aus seinem Krümmungsradius, der Spannung durch das angehängte Gewicht und der Größe von i das Feldintegral ermitteln konnte.

Zur Strahlerzeugung diente ein Induktorium von 50 cm Schlagweite. Die ersten Versuche wurden in trockener Luft bei relativ

hohem Druck (0,02 mm) angestellt. Die statische sowohl wie die magnetische Ablenkung zogen jede allein und bei gleichzeitiger Anwendung, wie bei den Wienschen Versuchen, den Phosphoreszenzfleck in ein Band auseinander. Die Lage der helleren Hälfte dieses Bandes deutete auf positive Ionen, die andere schwächere auf negative Teilchen. Der Größenordnung der Ablenkung nach müssen es negative Ionen gewesen sein. Dem Ende des Streifens entsprach ein $\frac{e}{m}$ von ungefähr 10^4, d. h. es handelte sich um Wasserstoffionen.

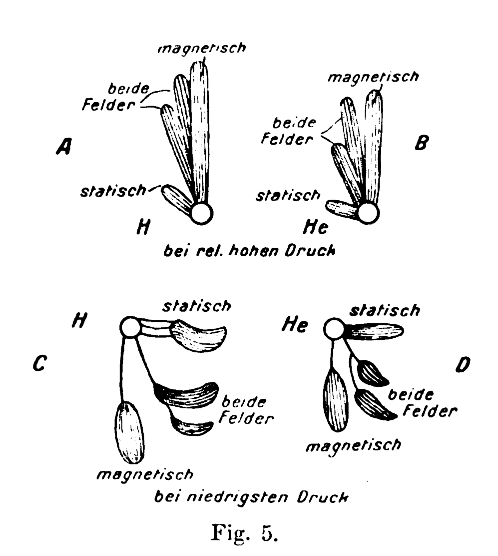


Fig. 5.

In reinem Wasserstoff erhält er bei einem ziemlich niedrigen Druck zwei Streifen, wie Fig. 5 *A* zeigt. Für den am stärksten abgelenkten ist

$$\frac{e}{m} = 1{,}2 \cdot 10^4,$$

für den andern etwa $5 \cdot 10^3$, welchen er daher Wasserstoffmolekülen mit einfacher Elementarladung zuschreibt.

Bei Heliumfüllung (Fig. 5 *B*) tritt bei einem gewissen Druck ein Streifen mit

$$\frac{e}{m} = 10^4$$

und einer mit $2{,}5 \cdot 10^3$ auf, zuweilen auch noch ein dritter von $5 \cdot 10^3$.

Teilchen von

$$\frac{e}{m} = 2{,}5 \cdot 10^3$$

würden Heliumionen (Atomgewicht 4) mit einfacher Ladung entsprechen.

In Argon fand er nur Ionen von

$$\frac{e}{m} = 10^4$$

und keinen abgelenkten Streifen, der Argonionen entsprochen hätte.

Bei Anwendung von sehr niedrigen Drucken (zahlenmäßige Angaben fehlen), die eben noch den Entladungsdurchgang gestatteten, dokumentierten sich die zerlegten Strahlen nicht mehr in zusammenhängenden Streifen, sondern als einzelne schwach gekrümmte Flecken, die voneinander und vom unabgelenkten Punkt durch dunkle Zwischenräume getrennt waren. (Fig. 5 *C* und *B*.) Aus der Krümmung geht hervor, daß die Geschwindigkeit der einzelnen Teilchen nicht dieselbe ist. Da er nun bei diesen seinen tiefsten Drucken und dementsprechend hohem Entladungspotential in allen untersuchten Gasen nur Teilchen vom

$$\frac{e}{m} = 10^4$$

und $5 \cdot 10^3$, die Wasserstoffionen und geladene Wasserstoffmoleküle findet, so zieht er daraus den für unsere Anschauungen über die Konstitution der Materie überaus weittragenden Schluß, daß unter diesen Bedingungen alle Gase dieselben positiven Teilchen abgeben, diese also gewissermaßen als positive Elektronen aufzufassen seien.

Zur weiteren Prüfung pumpt er sein Rohr so weit aus, daß die Entladung aussetzt und läßt dann geringe Mengen von Luft, Sauerstoff, Kohlensäure, Helium, Argon, Neon und Wasserstoff eintreten. In allen Fällen, auch bei Anwendung von Holzkohle und flüssiger Luft zur Trocknung, erhält er nur Teilchen von

$$\frac{e}{m} = 10^4$$

und $5 \cdot 10^3$.

Wien[1]) hat gegen obige Anschauung seinen Versuch mit sorgfältigst getrocknetem Sauerstoff angeführt, bei dem die Wasserstofffluoreszenz fast ganz verschwand, während an der für Sauerstoffionen zu erwartenden Stelle ein Maximum auftrat und schreibt daher die Thomsonschen Beobachtungen Verunreinigungen mit Wasserstoff zu.

1) Phil. Mag. 1907, S. 212, 14.

Thomson[1]) hält dem entgegen, daß es zwar sehr schwer sei, den Wasserstoff ganz zu vermeiden, daß er aber den prozentualen Gehalt desselben am Gasinhalt sehr stark variiert habe, ohne daß eine entsprechende Schwächung des betreffenden Fluoreszenzflecks bemerkbar gewesen wäre. Er hat sein Rohr abwechselnd ausgepumpt und mit reinstem Sauerstoff aus Kaliumpermanganat, der sorgfältig mit flüssiger Luft getrocknet war, gefüllt, so lange bis im Spektroskop keine Andeutung von Wasserstofflinien auftrat und trotzdem keine Anzeichen von Sauerstoffionen, sondern nur die ungeschwächten Streifen von Wasserstoff auf seinem Schirm entdecken können. Er betont, daß dies nur für äußerstes Vakuum und hohes Entladungspotential gilt, während bei höheren Drucken auch Ionen anderer Gase sich bemerkbar machen können.

Um diese Unabhängigkeit von der Gasfüllung weiterhin sicherzustellen, ist Thomson in seiner nächsten Arbeit[2]) dazu übergegangen, die Phosphoreszenzflecken auf seinem Willemitschirm, die den Wasserstoffionen entsprachen, in verschiedenen Gasen zu photometrieren. Als Vergleichslichtquelle diente ein Rohr, das mit einer fluoreszierenden Lösung gefüllt war und von einer Nernstlampe bestrahlt wurde. Er erhielt auf diese Weise Licht von gleicher Farbe, wie es die Kanalstrahlen auf Willemit erregen. Zwei Nicols gestatteten die Intensität zu variieren. Das Entladungsrohr wurde ausgepumpt, und bei gleichzeitiger Messung der Entladungsstromstärke die Helligkeit der Flecken bestimmt.

Dann wurde das Rohr weiter evakuiert, „until the discharge only passed with great difficulty[3]). In das soweit evakuierte Rohr wurde Sauerstoff eingeführt, der aus Kaliumpermanganat gewonnen war und durch ein in flüssige Luft getauchtes Schlangenrohr strich. Zwischen Pumpe und Entladungsrohr lag eine ebenso gekühlte Spirale. Dann wurde wieder photometriert und keine bemerkbare Schwächung der

1) Phil. Mag. 1907, S. 295.

2) Phil. Mag. 1907, S. 359.

3) Es ist hierzu zu bemerken, daß diese Methode, einen Anhaltspunkt für die Güte des Vakuums zu gewinnen, sehr von den Entladungsbedingungen abhängt. Ist der Kathodenfall stark anomal, so tritt das Aussetzen der Entladung schon bei relativ hohen Drucken ein; Angaben über die Verhältnisse im Entladungsraum macht Thomson nicht. Sein Beobachtungsrohr war in dem in Fig. 4 abgebildeten Falle 9 cm lang. Gibt die Figur die Größenverhältnisse richtig wieder, so war die Länge seines Entladungsrohres von der gleichen Größenordnung, so daß hier schon reichlich anomale Verhältnisse vorgelegen hätten.

Flecken festgestellt. Dieses Auspumpen, Füllen mit Sauerstoff und Photometrieren wurde 6 Tage lang bis zu 70 mal wiederholt, ohne daß die den Wasserstoffteilchen entsprechende Fluoreszenz merklich abgenommen hätte. Dabei wurde das Rohr täglich während 6 Stunden den Entladungen eines großen Induktoriums ausgesetzt, um adsorbierte Gase auszutreiben. Thomson weist darauf hin, daß die Helligkeit von verschiedenen Umständen abhängt, besonders auch von der Entladestromstärke. Deshalb kontrolliert er dieselbe vor jeder photometrischen Messung, um vergleichbare Resultate zu erhalten.

Er zieht aus diesen Versuchen den Schluß, daß das Entstehen von Kanalstrahlen nicht von der Anwesenheit von Wasserstoff abhängt.

Er stellt ferner die Existenz von Strahlen positiv geladener Teilchen fest, die von der Kathode weglaufen, indem er die Kathodenstrahlen mit einem schwachen Magneten zur Seite biegt. Es bleibt dann ein schwach ablenkbares Bündel von Strahlen zurück, die mit den schon vorher von Goldstein entdeckten K_1-Strahlen identisch sind. Ließ er dieselben durch die Bohrung eines gegenüber der Kathode befindlichen Metallzylinders in einen Beobachtungsraum treten, so ließen sie sich von einem starken Magneten und einem elektrischen Feld wie gewöhnliche Kanalstrahlen im Sinne positiver und negativer Ionen ablenken.

Thomson meint, daß man dies Verhalten als eine Art Reflexion der auf die Kathode zufliegenden positiven Ionen auffassen kann. Dieselben sollen sich an der Kathode negativ laden, von dieser zurückgetrieben werden und dann zum Teil wieder ein oder zwei negative Elektronen verlieren. Als zweite Erklärungsmöglichkeit führt er an, daß neutrale Gasatome, wenn sie von schnellen Strahlen getroffen werden, die Fähigkeit erhalten, wie eine radioaktive Substanz nach allen Seiten positive und negative Teilchen auszuschießen.

Um diese Auffassung zu prüfen, wendete er ein Entladungsrohr mit seitlich angeordnetem Beobachtungsraum an (Fig. 6). Mit der durchlochten Kathode k war eine Platte C mechanisch durch ein isolierendes Zwischenstück verbunden. Die Kathode war an einem auf Quecksilber schwimmenden Schwimmer befestigt und konnte also mit samt der Platte C im Vakuum verschoben werden. Er findet, daß sich auf dem Willemitschirm des Seitenrohres immer Phosphoreszenz zeigt, sobald die Kathode tiefer liegt als dessen Mündung. Am stärksten sind die Strahlen, wenn die Platte C sich der Öffnung gegenüber befindet. Dieselben sind, wie die Richtung der magnetischen Ablenkung zeigt, positiv geladen. Thomson erblickt darin eine Bestätigung seiner Annahme.

Die nunmehr zu besprechenden Wienschen Versuche[1]) beschäftigen sich abermals mit der Frage, wie das Auftreten eines kontinuierlichen magnetischen und elektrischen Spektrums bei den Kanalstrahlen zu erklären ist.

Er macht zunächst Beobachtungen über den Einfluß eines die Strahlen verzögernden elektrischen Feldes (5 mm Länge) auf die bewegte Intensität des Kanalstrahlenspektrums, und findet, daß diese nicht merklich abnimmt, selbst dann, wenn die verzögernde Spannung das Dreifache der die Strahlen erregenden beträgt. Daraus schließt er, „daß kein erheblicher Teil der leuchtenden Strahlen auch nur auf dem

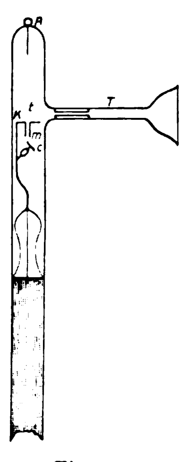


Fig. 6.

dritten Teil der Strecke von 5 mm aus positiv geladenen einfachen Atomen besteht“.

J. Stark[2]) hat gegen diese Deutung des Versuchs den Einwand erhoben, daß bei der starken, durch den Strahl hervorgerufenen Ionisation der größte Teil des Kanalstrahlenbündels die verzögernde Spannung gar nicht durchlaufen habe.

Ein näheres Eingehen auf diesen und andere Einwände würde Besprechung der ganzen Literatur über den Starkeffekt voraussetzen, was nicht zu unserer Aufgabe gehört.

Wien unterwarf weiterhin die Kanalstrahlen dem Einfluß zweier Magnetfelder, die die Strahlen nacheinander zu durchlaufen hatten.

1) W. Wien, Ber. d. k. bayer. Akad. der Wissensch. 38, 55, 1908; Phys. Zeitschr. 9, 765, 1908; Ann. d. Phys. 27, 1025, 1908.

2) J. Stark, Phys. Zeitschr. 11, 171, 1910.

Der Entladungsraum war, wie bei seinen früheren Versuchen, durch ein starkwandiges Eisenrohr magnetisch geschützt. Die beiden Magnetfelder waren durch geeignete Eisenplatten, die sich in der Röhre fortsetzten, genügend voneinander unabhängig gemacht. Als Stromquelle diente eine 24plattige Influenzmaschine.

Wenn er nun durch Erregung des Magnetfeldes I die Kanalstrahlen ablenkte, so blieb, wie er früher auch gefunden hatte, ein unablenkbarer Teil zurück. Dieser ließ sich aber durch das Magnetfeld II teilweise ablenken, woraus folgt, daß der im Feld I neutrale Teil auf seiner weiteren Bahn eine positive Ladung angenommen hat.

Erregte er Feld II so stark, daß sich seitlich auf der Röhrenwand ein Fluoreszenzfleck zeigte und nahm nunmehr Feld I hinzu, so änderte sich die Lage des Flecks nicht im mindesten, nur seine Intensität wurde geringer. Der aus den im Feld I neutralen Teil sich bildende Strahl enthielt also Ionen von gleicher Ablenkbarkeit, wie die ursprünglich vorhandenen.

Wien suchte nun diese Erscheinung quantitativ zu verfolgen. Dabei nahm er als Maß der Strahlintensität die Aufladung eines vom Strahlenkegel getroffenen Auffängers, welche er galvanometrisch bestimmte.

Er maß dann die Strahlintensität

1. ohne magnetische Felder,
2. bei Erregung von Feld I,
3. bei Erregung von Feld II,
4. bei gleichzeitiger Erregung von Feld I und II.

Kombination von 1 und 3 gab dann die Schwächung des Strahls durch Feld II, Kombination von 2 und 4 die Schwächung des vorher schon durch Feld I geschwächten Strahles.

Diese Schwächungen erwiesen sich nun als prozentisch einander gleich, d. h. das Magnetfeld II schwächte den Strahl prozentual immer um den gleichen Betrag, gleichgültig ob man diesem vorher durch Feld I einen Teil seiner Ionen geraubt hatte oder nicht. Daraus folgert Wien, „daß die Ionen des Kanalstrahlenstromes von selbst einen gewissen Gleichgewichtszustand annehmen, in welchem das Verhältnis der Anzahl der geladenen zu den ungeladenen Teilchen immer dasselbe ist. Dieser Gleichgewichtszustand stellt sich von selbst wieder her, wenn durch magnetische Ablenkung ein Teil der positiv geladenen Teilchen fortgenommen wurde“.

Diesen Umladungsprozeß der Kanalstrahlteilchen verfolgte Wien weiterhin bei tieferen Drucken. Er ließ die Strahlen, nachdem sie aus dem Kanal ausgetreten waren, durch eine Kapillare (6 cm lang,

2 mm Durchmesser) in einen zweiten Raum, den Beobachtungsraum, gelangen, an dem sich ein mit Kohle beschicktes, außen mit flüssiger Luft gekühltes Seitenrohr befand. Die durch die Kapillare einströmenden Gase wurden dauernd von der Kohle aufgenommen, so daß der Druck im Beobachtungsraum niedriger gehalten werden konnte, wie im Entladungsrohr. (Luftfüllung.)

Es zeigte sich, daß auch jetzt noch der Umladungsprozeß sich abspielte, die quantitativen Verhältnisse waren aber bei diesem tieferen Druck andere. Bei Kühlung des Kohlegefäßes verminderte das Magnetfeld die aufgefangene Elektrizitätsmenge bedeutend weniger, als ohne Kühlung. „Die magnetische Einwirkung ist also im hohen Vakuum eine wesentlich geringere."

Weiterhin verglich Wien den Einfluß des Magnetfeldes auf die Lichtemission mit der Wirkung auf die transportierte Ladung. Dabei fand er, daß die photometrisch gemessene Helligkeit des Kanalstrahlenbündels unmittelbar hinter dem ablenkenden Feld unabhängig davon war, ob man die Strahlen teilweise ablenkte oder nicht, während der Strom an dieser Stelle erheblich vermindert wurde. Verglich er dagegen Emission und Strom an einer weiter vom ablenkenden Feld entfernten Stelle, so erwies sich die magnetische Einwirkung für beide Größen als gleich.

In einer späteren Arbeit[1]) hat Wien diese Versuche wiederholt und erweitert.

Da die Beseitigung der durch die Kapillare in das Beobachtungsrohr eindringenden Gase namentlich des Wasserstoffs durch gekühlte Kohle nicht genügend erschien, ließ er auf dasselbe eine Gaedepumpe wirken, während eine zweite Gaedepumpe das Entladungsrohr auf dem richtigen Druck hielt. Ferner benutzte er als Maß für die Strahlintensität nicht mehr die in den Auffänger gelangende Ladung, sondern die Erwärmung einer von den Strahlen getroffenen Thermosäule. Die Drucke im Beobachtungsrohr bestimmte er mit einem Mc Leod-Manometer.

Er gelangte wieder zu dem Resultat, daß ein Magnetfeld sowohl Wärmewirkung als auch Lichtemission (photometrisch gemessen) schwächt, und zwar die Lichtemission in geringerem Grade. Die Größe der Schwächung war aber wiederum unabhängig davon, ob man die Strahlen vorher bereits magnetisch beeinflußte oder nicht.

Sie war ferner unabhängig von der Entladungsspannung (zwischen 13000 und 38000 Volt variiert).

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **30**, 349, 1909.

Der Vergleich der bei verschiedenen Drucken im Beobachtungsraum gemessenen Wärmen und Lichtwirkung zeigte, daß die Emission mit abnehmendem Druck ebenfalls abnimmt, wenn Wärmewirkung und Entladungsspannung konstant gehalten werden.

Lichtemission und Wärmewirkung nahm mit wachsender Entfernung von der Kathode ab.

Bei der Untersuchung von in Quecksilberdampf erzeugten Kanalstrahlen kam Wien zu dem Ergebnis, daß diese überhaupt keine merkliche positive Ladung transportieren. Sein Auffänger, den er bei diesen Versuchen wieder anwandte, zeigte sogar negativen Strom an, dessen Träger nach der Ablenkbarkeit zu schließen, Elektronen waren. Eine in der Nähe der Kathode eingeführte Sonde gab dabei „außerordentlich starke negative Ströme, welche zuweilen stärker waren als der ganze Entladungsstrom".

J. Stark[1]) hat gegen diese Versuche den Einwand erhoben, daß ihnen die Annahme zugrunde liege, „daß die von einem Auffänger durch ein Galvanometer zur Erde fließende Strommenge identisch ist mit der Menge elektrischer Ladung, welche in der Zeiteinheit in Strahlenform durch die Auffängeröffnung eintritt". Der Gasraum in dem bei der Wienschen Anordnung vorliegenden Stromkreise Erde, Kathode, Beobachtungsraum, Auffänger, Galvanometer, Erde ist nun ionisiert und auch kleine Potentialdifferenzen in ihm müssen genügen. um Ionen in den Auffänger zu treiben, die mit dem Kanalstrahlenstrom dann gleichzeitig gemessen werden, also das Ergebnis fälschen. Solche geringe Potentialdifferenzen können durch Wandladungen oder Voltaeffekte leicht herbeigeführt werden.

Zum Beweise, daß tatsächlich solche Potentialdifferenzen genügen können, führt Stark einen Versuch aus. In ein mit einer Quecksilberbogenlampe kommunizierendes Gefäß führt er eine Messing- und eine Eisenplatte ein, und findet, daß sich zwischen diesen Platten ein Strom von bis zu $7 \cdot 10^{-5}$ A. ausbildet, sowie aus dem Bogen leuchtender Dampf zwischen sie gelangt. Die geringe Voltadifferenz genügt also schon, um relativ starke Ströme hervorzurufen. Weiterhin gelingt es Stark auch, positive Aufladung eines von in Quecksilberdampf erzeugten Kanalstrahlen getroffenen Auffängers zu erhalten. Dessen Stärke variiert mit dem Material, aus dem er besteht.

W. Wien[2]) hat zu diesem Einwand bemerkt, daß bei seiner Ver-

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **10**. 752, 1909.
2) W. Wien, Phys. Zeitschr. **10**, 862, 1909.

suchsanordnung die Kathode gekühlt wurde und außerdem unmittelbar hinter dem Kanalende ein gekühltes Kohlerohr angebracht war, welches die in den Beobachtungsraum eindringenden Gase und Dämpfe beseitigte. Es seien also „keine nachweisbaren Spuren von Quecksilberdampf in denselben gelangt“.

Wenn dem so ist, so würde der Starksche Einwand für die Versuche mit Quecksilberdampf nicht gelten. Dagegen ist er wohl für die Auffängermessungen in Luft und Wasserstoff in Betracht zu ziehen. Die tiefsten Drucke, die Wien in seinen Tabellen angibt, betragen 0,0009 mm *Hg*. Bei diesen Drucken ist aber immer noch starke Ionisation vorhanden.

Die Verfasser[1]) haben bei ähnlichen Versuchen gefunden, daß die vom Kanalstrahl transportierte Ladung selbst bei noch tieferen Drucken gegen die Zahl der erzeugten Ionen verschwindet. Die Entstehung von Wandladungen war durch Drahtnetze verhindert, Kathode und Auffänger bestanden beide aus Messing. Im Beobachtungsraum befanden sich außerdem zwei Messingplatten, die sonst zu Ablenkungsversuchen dienten. Die Kathode war, wie bei Wien, direkt, der Auffänger durch ein Galvanometer geerdet. Dieses zeigte nun, wenn der Strahl in den Beobachtungsraum eindrang, zunächst überhaupt keinen Strom an, sowie aber die eine oder beide Platten mit dem positiven Pol eines Akkumulators, dessen negativer Pol geerdet war, verbunden wurden, zeigte sich ein geringer Ausschlag. Bei Zuschalten von weiteren Akkumulatoren stieg dieser Strom an, war aber bereits bei 8 Volt gesättigt. Weitere Steigerung auf 72 Volt führte keine Veränderung mehr herbei. Vertauschen der Pole ergab genau gleichen entgegengesetzten Ausschlag. Dieser Versuch, der bei dem tiefsten von Wien angegebenen Druck (ca. 0,001 mm) angestellt wurde, zeigt, daß im Galvanometer ein über den Kanalstrahlenstrom gelagerter unselbständiger Strom mitgemessen wird, sobald auch nur geringe treibende Felder vorhanden sind.

Diese werden aber durch Voltaeffekte und Wandladungen leicht hervorgebracht.

Eine weitere Komplikation ist darin zu suchen, daß die Kanalstrahlen bei der Wienschen Anordnung in hohem Grade diffus waren. Sie erreichten, wie aus seinen Angaben hervorgeht, bereits kurz hinter der Kathode die Glaswand. Das, was dann weiter im Rohr verläuft, kann dann aber kaum noch als Strahl bezeichnet werden. Messungen

1) H. v. Dechend und W. Hammer, Ber. d. Heidelberger Akademie d. Wiss., Jahrg. 1910, 21. Abh., S. 25.

der transportierten Ladung und der Strahlenergie an verschiedenen Stellen im Rohr sind daher schwer miteinander zu vergleichen.

Ferner hängt der Grad der Zerstreuung in hohem Maße vom Druck ab. Alle diese Störungen hängen nun von unkontrollierten Zufälligkeiten ab, die sich auch (z. B. die Wandladungen) mit dem Ein- und Ausschalten der Magnetfelder ändern können. „Es werden daher," wie Wien hervorhebt, „noch sehr viele und mannigfaltige Versuche nötig sein, um diese offenbar sehr verwickelten Vorgänge auch nur einigermaßen vollständig zu klären."

Die Wienschen Ergebnisse genügen indessen, um zu zeigen, daß sich in einem Kanalstrahlenbündel zwei Prozesse abspielen, einerseits Neutralisation von Ionen, andererseits Dissoziation von neutralen Teilen in Ionen. Die Erforschung der Dynamik dieser beiden entgegengesetzten Reaktionen in ihrer Abhängigkeit von Strahlenart, Geschwindigkeit, Druck usw. dürfte von weitgehendem Interesse sein.

Die Entdeckung dieser Erscheinung ist zunächst von Wichtigkeit für die Frage nach den Trägern der Lichtemission. Denn da sie zeigen, daß im Kanalstrahl auch eine große Zahl schnell bewegter neutraler Teilchen vorhanden ist, so ist, wie Stark[1]) hervorhebt, die Deutung des Dopplereffekts im Spektrum der Kanalstrahlen nicht mehr notwendig die, daß die positiven Ionen die Träger der bewegten Lichtemission sind. Die an diese Folgerung sich knüpfenden Versuche und Erörterungen sollen hier indessen nicht näher betrachtet werden.

Des weiteren lehren die Wienschen Versuche, daß die bei den früheren Untersuchungen erkannte Inhomogenität der Kanalstrahlen teilweise wenigstens eine scheinbare war. Sowohl die Mie-Starksche Hypothese, daß die Kanalstrahlen deswegen verschieden ablenkbar sind, weil die einzelnen Ionen sich an verschiedenen Stellen des Feldes neutralisieren, als die von Wien selbst in Betracht gezogene Annahme, daß der entgegengesetzte Prozeß, Umwandlung von neutralen Strahlen in positive, sich abspielt, sind als zutreffend erkannt. Nur diejenigen Ionen werden die volle Ablenkung erfahren, die das ganze Feld geladen durchlaufen haben, alle andern, sowohl die sich im Feld neutralisierenden, als die sich im Feld wieder bildenden müssen weniger abgelenkt werden.

Läßt man den Strahl also nach dem Ablenkungsfeld auf einen Schirm fallen, so muß sich eine Kurve ergeben, deren eines Ende von

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **11**, 171, 1910.

den im ganzen Feld neutral gewesenen Teilchen herrührt. Die Kurve muß, wie Stark zeigte, angenähert eine Gerade sein.

Das andere Ende dieser Geraden muß herrühren von Teilen, die das ganze Feld geladen durchliefen. Sind solche gar nicht vorhanden oder ist ihre Zahl nicht zur Beobachtung hinreichend, so hört die Gerade eher auf. In diesem Falle führt natürlich die Ablenkungsgröße des Endpunktes zu einem falschen Wert für $\frac{e}{m}$.

Dies erklärt vermutlich die große Abweichung zwischen den ersten von Wien angegebenen Zahlen.

Ebenfalls im Jahre 1908 hat dann J. J. Thomson seine weiteren Forschungen über positive Strahlen veröffentlicht [1]).

Diese beschäftigen sich zunächst mit der Untersuchung der schon erwähnten von Goldstein als K_1-Strahlen, von Thomson als retrograde rays bezeichneten Strahlen.

Um sie zu beobachten, brachte Thomson vor einer durchbohrten Anode eine drehbar angeordnete Kathode an. Die von dieser ausgehenden K_1-Strahlen treten bei geeigneter Stellung dieser Kathode — es zeigt sich, daß das Strahlmaximum dieselbe senkrecht verläßt — durch die Bohrung in den feldfreien Raum hinter der Anode ein. Hier können sie elektrisch und magnetisch beeinflußt und ihr $\frac{e}{m}$ und v bestimmt werden.

Er fand, daß nur ein Teil der Strahlen ablenkbar war und ein kontinuierliches Ablenkungsspektrum lieferte. Eine Auflösung in einzelne Punkte, wie sie bei den Kanalstrahlen möglich war, gelang nicht, was hauptsächlich daher rührt, wie er vermutete, daß bei tiefem Druck die K_1-Strahlen so schwach werden, daß sie nicht mehr beobachtbar sind.

Der Maximalwert von $\frac{e}{m}$ war wieder ungefähr 10^4, also derselbe wie für Wasserstoffionen, die Geschwindigkeit variierte zwischen 1,7 und $3{,}2 \cdot 10^8$ cm/sec. [Die entsprechenden Potentiale sind nicht angegeben.] Die Geschwindigkeit von unter denselben Bedingungen erzeugten Kanalstrahlen erwies sich als ziemlich die gleiche. Diese merkwürdige Erscheinung, daß die gegen das Feld laufenden K_1-Strahlen keine geringere Geschwindigkeit besitzen, wie die mit dem Feld laufenden Kanalstrahlen, läßt sich nach Thomson auf verschiedene Weise erklären.

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. **16**, 657, 1908 (Okt).

Entweder man nimmt an, daß die Ionen des K_1-Strahles ursprünglich negativ waren und als solche beschleunigt wurden, dann aber ein oder zwei Elektronen verloren und so neutral bzw. positiv wurden, oder man nimmt einen Zerfall der Materie unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen an, wobei die einzelnen Atome nach Art der radioaktiven Körper aufbrechen und mit großer Geschwindigkeit begabte Ionen aussenden. Dabei zieht Thomson namentlich noch die Existenz eines Zwischenstadiums von neutralen „doublets“ in Betracht, die nachher in ein Elektron und ein Ion zerfallen. Sowohl die Kanalstrahlen, wie die K_1-Strahlen verdanken dann ihre Geschwindigkeit nicht allein dem Kathodenfall, sondern in erster Linie dem Aufbrechen dieser doublets.

Zur Prüfung der Frage, ob solche neutrale doublets in den Kanalstrahlen vorkommen, benutzt Thomson dieselbe Methode wie Wien, d. h. er läßt die Strahlen unmittelbar nach ihrem Austritt aus dem Kanal ein Gegenfeld passieren, das durch eine der Entladungsspannung gleiche Potentialdifferenz erzeugt wird. Er beobachtete, daß die Kanalstrahlenbündel dabei schwächer wurden und schließt daraus, daß eine große Zahl der Ionen abgebremst werden. Diejenigen aber, die hindurchgingen, hatten dieselbe Geschwindigkeit, wie ohne Gegenfeld, müssen also dieses in neutralem Zustand durchlaufen haben.

Um dies noch deutlicher zu erweisen, brachte er das Gegenfeld nicht senkrecht, sondern etwas geneigt zur Strahlrichtung an. Die Seitenkomponente lenkte alles, was im Feld geladen war, ab, nur neutrale Teile konnten ungestört hindurch.

Da nun trotz des Feldes in der Rohrachse Lichtemission wahrzunehmen war, fand Thomson seine Ansicht bestätigt.

Diese und die wiederholt auch von ihm gemachte Beobachtung, daß auch negative Ionen im Kanalstrahlbündel vorkommen, führen ihn ebenfalls zu dem Schluß, daß die Kanalstrahlionen auf ihrer Bahn ihr $\frac{e}{m}$ ändern.

Damit hat auch Thomson die Stark-Miesche Hypothese bestätigt, wie es scheint, ohne ihre Existenz und ihre schon erfolgte Bestätigung und Erweiterung durch Wien zu kennen.

Die weiteren in dieser Arbeit Thomsons besprochenen Experimente beschäftigen sich wieder mit der Frage der Unabhängigkeit der Kanalstrahlionen von der Gasfüllung.

Er suchte zunächst $\frac{e}{m}$ gleichzeitig für die Kanalstrahlionen und

die von den Kathodenstrahlen im Rohr erzeugten Ionen zu bestimmen. Für die Messung an den Kanalstrahlen diente weiter die früher schon beschriebene Methode, also gekreuzte elektrische und magnetische Ablenkung. Mit der diesem Zwecke dienenden Röhre stand eine zweite in Verbindung (Fig. 7).

D ist Kathode, *F* ist Anode. Die Kathodenstrahlen passieren die Bohrung in *C* und ionisieren das Gas in *B*. Zwischen der Platte *L* und dem Drahtnetz *M* wird ein schwaches elektrisches Feld erzeugt (2 Leclanché-Elemente). Dann werden z. B. positive Ionen durch die Lücken von *M* getrieben, dort sofort von dem viel stärkeren Feld zwischen *M* und *N* erfaßt (10—800 Volt) und alle mit praktisch der gleichen Geschwindigkeit durch die Öffnung des Zylinders *N* geworfen. Sie laufen weiter durch das Loch des in diesem sich befindenden

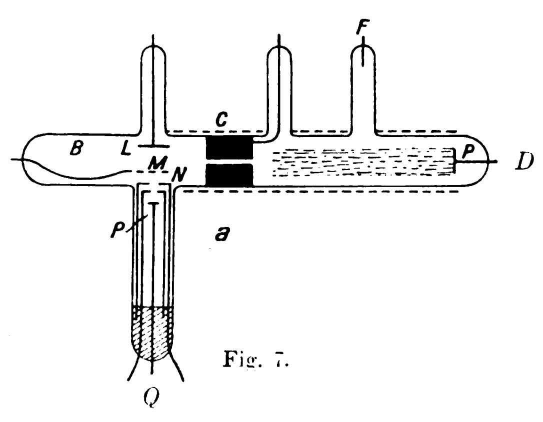


Fig. 7.

Faradayzylinders *P* und fallen dann auf die Platte *Q*. *P* und *Q* sind mit je einem Wilson-Elektroskop verbunden.

Solange diese sozusagen „unselbständig" erzeugten positiven Strahlen nicht abgelenkt wurden, zeigte nur *Q* eine Ladung, brachte man aber ein Magnetfeld am oberen Ende des Seitenansatzes an, wobei der Entladungsraum durch Eisenmassen geschützt wurde, so erhielt von einer bestimmten Feldstärke ab nicht mehr *Q*, sondern *P* eine Ladung. Aus der Potentialdifferenz zwischen *M* und *N*, dieser Magnetfeldstärke und den Dimensionen der Zylinder usw. berechnete Thomson $\frac{e}{m}$.

Die Methode ist also Kombination von Gl. (1) und (3) Seite 38, wobei auf die Größe der Ablenkung durch Auffängermessung geschlossen wird.

Die Zerstreuung der relativ sehr langsamen Strahlen, und die Leitfähigkeit, die sie erzeugen, bedingt natürlich, daß immer sowohl P, wie Q Ladung erhalten, aber die Methode reicht nach Thomson immerhin aus, um zu entscheiden, ob z. B. wesentlich Wasserstoff- oder Sauerstoffionen in den Zylinder gelangen. Sie bedeutet eine Analyse des Gases im Rohr bei Drucken, wo die spektroskopischen Methoden längst versagen.

Es sei bemerkt, daß Stark[1]) eine ähnliche Anordnung zur Erzeugung sehr langsamer positiver Strahlen angewendet hat. Die weitere Ausbildung, die wohl wesentlich darin bestehen könnte, daß man die Strahlen in ein Hochvakuum eintreten ließe, dort sehr stark beschleunigte und in gewöhnlicher Weise durch Phosphoreszenzbilder $\frac{e}{m}$ bestimmt, wäre, wie wir glauben, eine wichtige Aufgabe.

Gleichzeitig mit der Untersuchung dieser Ionen nimmt Thomson die der Kanalstrahlen vor, die in der kommunizierenden Apparatur erzeugt werden.

Er findet, daß bei Füllung mit Sauerstoff, die Kanalstrahlen immer wieder nur die Ionen mit $\frac{e}{m} = 10^4$ und $5 \cdot 10^3$, also H- und H_2-Ionen enthalten, dagegen in den Faradayzylindern fast nur O-Ionen nachweisbar sind.

Obwohl also diese letzteren im Rohr vorhanden sind, lassen sie sich nicht in den Kanalstrahlen erkennen.

Thomson gibt als Erklärung dafür an, daß die Sauerstoffstrahlen langsamer sein müssen, als die Wasserstoffstrahlen. Daraus folgt denn auch, daß sie sich leichter neutralisieren, wie er rechnerisch verfolgt. Nur die leichtesten und schnellsten entgehen der Neutralisation und passieren geladen das Ablenkungsfeld, so daß sie sich von den andern trennen lassen.

Damit stimmt auch überein, daß sich bei seinen früheren Versuchen nur das nächst leichte Gas, Helium, in den Kanalstrahlen vorfand.

Wie wir sehen, hatte Thomson früher aus diesem Fehlen der Ionen anderer Substanzen die Folgerung gezogen, daß die Ionen mit $\frac{e}{m} = 10^4$ und $5 \cdot 10^3$ ein gemeinschaftlicher Bestandteil jeder Materie seien, eine Anschauung, die ja auch eine der Grundlagen seiner Korpus-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 13, 375, 1904.

kulartheorie der Materie bildet. Er gibt hier also eine andere Möglichkeit zur Deutung seiner Versuche, die allerdings nicht die große Tragweite und den heuristischen Wert besitzt, wie die alte Erklärung.

Seine weiteren Versuche haben ihn indessen immer mehr von der Richtigkeit seiner ersten Theorie überzeugt.

Nach dieser entstehen aus einem Gas oder auch einer andern Substanz, durch den Aufprall der Kathodenstrahlen zunächst neutrale doublets, bestehend aus einem positiven Zentralkern und einem um diesen mit großer Geschwindigkeit kreisenden Elektron. Der Zentralkern soll unabhängig sein von der Natur der Materie, aus der er stammt. Eine Störung des Elektrons kann unter Umständen dazu führen, daß dessen Bahn in eine offene Kurve übergeht, und damit zerfällt das doublet in ein positives Ion und ein Elektron. Das Ion bildet den gemeinsamen Bestandteil aller K_1- und Kanalstrahlen, das Elektron, das seine Bahngeschwindigkeit beibehält, bildet den Bestandteil der sekundären Kathodenstrahlen.

Mit dieser Theorie sucht Thomson nun zunächst auch die Tatsache zu erklären, daß die maximale Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen unabhängig ist von der Geschwindigkeit der sie erzeugenden Strahlen.

Dies wurde von ihm selbst für Gase, von Füchtbauer[1]) für Metalle nachgewiesen. Seine Experimente zielen dahin, das Zwischenstadium der neutralen doublets nachzuweisen.

Da dieser Gegenstand indessen nicht zu unserem Thema gehört sollen sie hier übergangen werden.

Die nächste Arbeit von Thomson[2]), die sich mit positiven Strahlen befaßt, enthält zunächst eine Wiederholung der Wienschen Versuche mit zwei Magnetfeldern, die nacheinander von den Kanalstrahlen durchlaufen werden müssen. Der Unterschied der Anordnung besteht darin, daß Thomson nicht aus Auffängermessungen auf die Ablenkbarkeit schließt, sondern die von den Strahlen erregte Phosphoreszenz beobachtet.

Die Strahlen wurden wie immer in einem magnetisch geschützten Raum erzeugt und traten, nachdem sie die Kathodenbohrung verlassen hatten, in ein erstes Magnetfeld ein.

Das Bild auf dem Willemitschirm entspricht dem der Fig. 8.

1) Füchtbauer, Phys Zeitschr. **7**, 748, 1906.
2) J. J. Thomson, Phil. Mag. **18**, 821, Dez. 1909.

Es besteht aus einem unabgelenkten Fleck a, einem positiven und einem schwachen negativen kontinuierlichen Spektrum. Das positive endigt in einem Maximum b.

Wenn nun zwischen dem ersten Magnetfeld und dem Schirm ein zweites Magnetfeld erregt wird, so müßte, wenn die Strahlen auf dem Wege vom ersten zum zweiten Feld ihr $\frac{e}{m}$ und v bewahrt haben, der Fleck b nicht mehr unter a, sondern weiter nach rechts liegen, wie b' in Fig. 9, die die tatsächlich von Thomson beobachtete Erscheinung wiedergibt. Sie zeigt außer dem b' noch zwei andere Flecken a' und b. Das Auftreten dieser beiden beweist, daß ein Teil der im

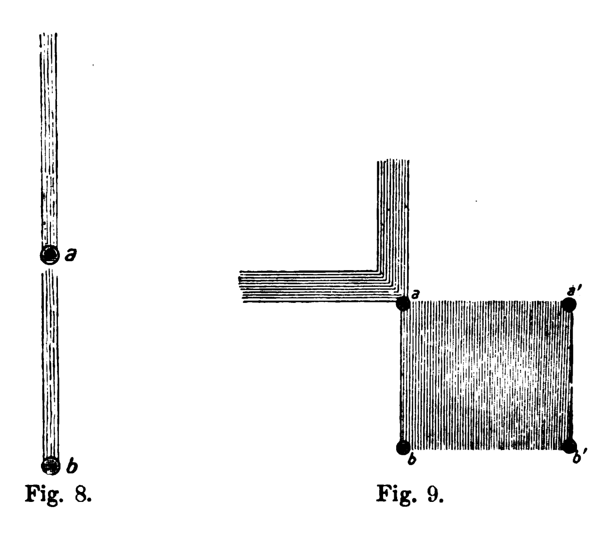


Fig. 8. Fig. 9.

ersten Feld neutralen Strahlen auf dem Wege zum zweiten Feld ablenkbar, und ebenso ein Teil der ablenkbaren neutral geworden ist. Die Verlängerung von $a'a$ nach links zeigt, daß die neutralen Teile teilweise auch in negative übergehen.

Die zwischen den vier Flecken ausgebreitete Phosphoreszenz beweist, daß diese Umwandlungen teilweise während des Verweilens in den Magnetfeldern vor sich gehen.

Daraus, daß die im ersten Feld neutralen Strahlen a' in solche von gleicher Ablenkbarkeit übergehen, wie die Strahlen b, läßt sich schließen, daß die Geschwindigkeit der Teilchen bei diesen Umwandlungen keine wesentliche Änderung erfährt.

Auch Thomson zieht, wie früher schon Wien, Stark und Mie,

den Schluß, daß diese Änderungen im Strahl, wenn sie in den Ablenkungsfeldern vor sich gehen, die $\frac{e}{m}$-Bestimmung fälschen müssen und kontrolliert daher seine früheren Messungen auf folgende Weise. Der Einfluß dieser Fehlerquelle hängt davon ab, ob die im Feld zurückgelegte Strecke lang oder kurz ist. Wenn man daher mit einem langen und einem kurzen Feld übereinstimmende Werte für $\frac{e}{m}$ findet, so ist damit gezeigt, daß die gemessenen Strahlen im ganzen Feld geladen waren, also die vollen Feldintegrale für sie in Ansatz zu bringen waren.

Seine auf Grund dieser Überlegung angestellten Kontrollversuche ergaben, daß seine früheren Messungen nicht durch diese Fehlerquelle gefälscht sind.

Bei der Anwendung kurzer Felder fand er, wie zu erwarten, eine Verminderung der Helligkeit im kontinuierlichen Spektrum zwischen a und b. Kurzer Weg im Magnetfeld bedeutet ja konstanteren Einfluß desselben, also eine schärfere Trennung geladener und ungeladener Teilchen.

Thomson kommt also zu dem gleichen Ergebnis wie Wien, daß in einem Kanalstrahlbündel zwei Prozesse vor sich gehen, Aufspaltung neutraler Teile und Neutralisation geladener.

Seine weiteren Versuche sollen nun entscheiden, welche von beiden Teilchen, ob die geladenen oder die ungeladenen ursprünglich den Strahl bilden.

Zu diesem Zweck brachte er vor der Kathode ein Schattenobjekt (Draht, Glasfaden) so an, daß sein Schatten das Loch der Kathode teilweise verdeckt und beobachtete, daß sich sowohl im neutralen Teil, als im ablenkbaren der Schatten vorfand. Daraus schließt er, daß auch die neutralen doublets vor der Kathode vorhanden sind.

Die Tatsache, daß die Richtung der Geschwindigkeit der doublets nun die der elektrischen Kraftlinien ist, läßt nun allerdings vermuten, daß sie ursprünglich geladene Teile waren, die erst später in doublets übergingen.

Gleichwohl bezweifelt Thomson die Richtigkeit dieser Auffassung namentlich auf Grund seiner weiteren Versuche, aus denen er schloß, daß die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen nur in sehr geringem Maße von der Entladungsspannung abhängt.

Er brachte vor der durchbohrten Kathode im Entladungsrohr eine Blende an, die aus dem Kathodenstrahlbündel ein Stück herausblen-

dete, das im weiteren Verlauf durch ein Magnetfeld abgelenkt wurde und dann auf einen Willemitschirm fiel. Auf der andern Seite traten die Kanalstrahlen aus, wurden elektrisch und magnetisch beeinflußt und fielen auf einen zweiten Willemitschirm.

Wenn er nun die Entladungsspannung variierte (zwischen 0,5 und 3,8 cm Schlagweite), so änderte sich, wie zu erwarten, die Ablenkung der Kathodenstrahlen wesentlich (von 6 auf 2 mm). Dagegen änderte der von den abgelenkten Kanalstrahlen erzeugte Fleck seine Lage nur in ganz geringem Maße. Daraus schloß er, daß die Geschwindigkeit dieser Strahlen nicht merkbar vom Entladungspotential abhängt.

In ähnlicher Weise untersuchte er die Geschwindigkeit der K_1-Strahlen und fand dieselbe Unabhängigkeit.

Diese Resultate liegen ganz im Sinne der doublet-Theorie.

In der nächsten Arbeit über diesen Gegenstand[1]) hat Thomson diese Versuche weiter fortgesetzt. Dabei ersetzte er zunächst das früher immer benutzte Induktorium durch eine Mercedes-Influenzmaschine, ferner das Funkenmikrometer durch ein Braunsches Elektrometer.

Das Resultat war wieder dasselbe. Bei Veränderung der Entladungsspannung zwischen 3000 und 40000 V. blieb die Begrenzung des Phosphoreszenzfleckens bei gekreuzter elektrischer und magnetischer Ablenkung auf einer Seite ungeändert. Die andere verbreiterte sich mit abnehmender Entladungsspannung und wurde diffus.

Thomson schließt daher wieder auf Unabhängigkeit der Geschwindigkeit dieser Strahlen vom Entladungspotential. Die Geschwindigkeit ist ungefähr $2 \cdot 10^8$, also die von Wasserstoffionen bei 20000 Volt frei durchlaufener Spannung. Diese Teilchen haben also die dieser Spannung entsprechende Energie, selbst wenn sie nur mit 3000 Volt erzeugt sind.

Dies Resultat ist so wichtig, daß Thomson es für notwendig hielt, einigen möglichen Einwänden gegen die Zuverlässigkeit seiner Methode sofort zu begegnen. Zunächst zeigte er, daß sein elektrisches Ablenkungsfeld einwandfrei arbeitete. Er ließ den Beobachtungsraum mit dem Entladungsraum allein durch die sehr enge Bohrung der Kathode kommunizieren, pumpte bis zu hoher Entladungsspannung aus, und ließ dann plötzlich etwas Gas in den Entladungsraum. Dann sinkt das Entladungspotential sofort, dagegen sind die Bedingungen im Beobachtungsrohr wegen des langsamen Druckausgleichs zunächst noch die gleichen wie vorher.

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. 19, 424, March 1910.

Die eine Begrenzung des Phosphoreszenzflecks bleibt ungeändert, also hat eine Änderung in den Ablenkungsbedingungen das frühere Resultat nicht vorgetäuscht.

Weiterhin läßt er Kathodenstrahlen durch dasselbe Ablenkungsfeld treten und findet, daß deren Ablenkung mit dem Entladungspotential ordnungsgemäß sich ändert.

Ein weiterer Versuch ist folgender: *A* und *B* (Fig. 10) dienen beide als Anode. Die Kanalstrahlen, die in der Hälfte *AB* entstehen, sind dann gezwungen, nachdem sie das Loch in der Kathode *C* durchsetzt haben, durch den Kathodendunkelraum der Hälfte *CB* zu laufen, ebenso die der Hälfte *CB* durch den der Entladung in *AB*. Wenn die ersteren nun dadurch ihre Geschwindigkeit erhalten hätten, daß sie den Kathodenfall in *AB* durchlaufen haben, so mußten sie durch das

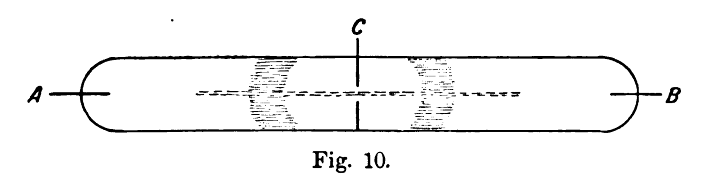


Fig. 10.

nunmehr zu durchlaufende Gegenfeld vollkommen zum Stehen gebracht werden. Darin, daß aber bei dieser Anordnung die Kanalstrahlen beiderseits weit über die Dunkelräume hinausschießen, erblickt Thomson einen Beweis dafür, daß sie ihre Geschwindigkeit jedenfalls nicht allein dem Kathodenfall zu verdanken haben.

Die Bedingungen dieses Versuchs sind, wie wir bemerken möchten, so kompliziert, daß man diesem Schluß vielleicht nicht unbedingt beistimmen muß.

Die weitere Diskussion über diese Versuche und Betrachtungen soll erst nach Besprechung der weiteren Arbeiten der letzten Zeit erfolgen.

Im letzten Jahr sind von Wien, Gehrcke und Reichenheim, Koenigsberger und Kutschewski, den Verfassern und J. J. Thomson Versuche über die Ablenkbarkeit von Kanalstrahlen gemacht worden.

Wien[1]) verwendet als Indikator eine lineare Rubenssche Thermosäule, da sich die Benutzung der Fluoreszenz nicht zu quantitativen Messungen eigne. Um einer ungleichmäßigen magnetischen Ablenkung möglichst zu entgehen, welche eine Folge der durch Zusammenstöße

1) Phys. Zeitschr. **11**, 377, 1910.

bewirkten Umladungserscheinungen während des Passierens des Feldes ist, läßt er die Strahlen aus dem Entladungsrohr durch eine Kapillare in das Beobachtungsrohr treten, in dem durch eine Gaedepumpe ein niedrigerer Druck hergestellt werden konnte als im Entladungsrohr. Aus demselben Grunde wählt er das Magnetfeld möglichst kurz. (Durchmesser der Polschuhe 6 mm, Abstand 3 mm.) Am Ende des Beobachtungsraumes war die Thermosäule durch Schliff und Schraube beweglich angeordnet.

Läßt er einmal den unablenkbaren Strahl und das Maximum des im Sinne positiver Ionen abgelenkten auf die Thermosäule fallen, so beträgt der Ausschlag für das Maximum der geladenen 7 Proz. desjenigen für die neutralen in Wasserstoff bei hohem Entladungspotential. Die negativen Ionen betrugen bei sehr hoher Spannung etwa 1 Proz. der neutralen. Bei Sauerstoff mußte das Magnetfeld, welches das Energiemaximum um die gleiche Strecke ablenkte, viermal so stark sein, wie bei Wasserstoff. Das Verhältnis der Quadratwurzeln der Atomgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff, $\sqrt{16} : \sqrt{1}$ beträgt 4. Da keine zahlenmäßigen Angaben über die Messung der Magnetfelder vorliegen, läßt sich nicht sagen, innerhalb welcher Fehlergrenzen diese Bestimmung liegt.

Auch in diesem Fall trat ein Bündel negativer Strahlen auf, doch war es im Gegensatz zum Wasserstoff stärker als das positive und zwar betrug die Energie der negativen bzw. positiven 7 bzw. 4 Proz. des neutralen Strahles. Wien konnte dieses Verhältnis dadurch umkehren, daß er den Quecksilberdampf durch Kühlen eines an der Pumpenleitung angebrachten seitlichen Rohres mit flüssiger Luft beseitigte. Leitete er bei Abwesenheit von Quecksilberdämpfen Wasserstoff oder Tetrachlorkohlenstoff in den Beobachtungsraum, so überwogen wieder die negativen Ionen. Bei Stickstoffkanalstrahlen überwog der positive Anteil unabhängig von der Natur des Gasinhaltes im Beobachtungsraume. Es liegt keine Angabe vor, ob die tatsächliche Anwesenheit von Kanalstrahlen des Stickstoffs durch eine Ablenkung des Energiemaximums mittels eines Feldes von der $\sqrt{14}$-fachen Stärke des bei Wasserstoff nötigen erwiesen worden ist; doch wird am Schlusse der Arbeit auf eine spätere eingehendere Veröffentlichung hingewiesen.

Um scharfe, nicht durch die Umladungserscheinungen verwaschenen Flecken auf dem Willemitschirm zu erhalten, nahmen Gehrcke und Reichenheim[1]) ihren Beobachtungsraum (10 cm) und das Magnet-

1) Verh. d. d. phys. Ges. **12**, 414, 1910.

feld sehr kurz und verwenden als Entladungsraum eine große Kugel, um möglichst wenig anomalen Kathodenfall zu haben. Die Öffnung in der Eisenkathode war ein schmaler Spalt, zum Nachweis der Strahlen diente ein Willemitschirm, Stromquelle war ein 25-cm-Induktor. Es zeigten sich dann bei Erregung des Magnetfeldes außer dem neutralen noch drei abgelenkte Streifen, deren Abstände vom unabgelenkten sich wie $1 : \sqrt{2} : \sqrt{16}$ verhielten.

Gehrcke und Reichenheim folgern daraus, daß es sich um Strahlen von mit einfacher Elementarladung geladenen Wasserstoffatomen, Wasserstoffmolekülen und Sauerstoffatomen handele. Im allgemeinen ist der den Wasserstoffatomen zugeschriebene Streifen am hellsten, bei geringem Druck konnte ihn der Molekülstrahl zuweilen sogar übertreffen. Nach Einlassen frischer, feuchter Luft war der Sauerstofffleck zunächst am hellsten, um allmählich zu verblassen. Bei Heliumfüllung verhielten sich die Abstände wie $1 : \sqrt{2} : \sqrt{4}$ in Übereinstimmung mit den Thomsonschen Versuchen. Es waren hierbei also auch Strahlen, die dem Helium, Atomgewicht 4, entsprachen, vorhanden. Im Argon und Stickstoff konnten sie keine den Atomgewichten dieser Elemente entsprechenden Ionen mit Sicherheit beobachten. Ein Eingehen auf die von ihnen aus diesen Beobachtungen gezogenen Folgerungen bezüglich der verschiedenen Maxima im Starkeffekt würde aus dem Rahmen dieser Zusammenfassung herausfallen.

Die Arbeiten[1]) von Koenigsberger und Kutschewski befassen sich zu einem großen Teil mit Untersuchungen über die von Kanalstrahlen erregte Lichtemission. Dieser Teil soll aus dem angeführten Grunde hier nur kurz angedeutet werden. Sie verwenden die Wiensche Anordnung, bei der die Strahlen durch eine Kapillare in den Beobachtungsraum eintreten können, so daß man sie bei verschiedenen Drucken entstehen lassen und beobachten kann. Sie geben an, daß sie den Druck im Beobachtungsraum bis auf $^{5}/_{100000}$ erniedrigen konnten und fanden, daß bei Luft unter 0,0006 mm *Hg*, bei Wasserstoff unter 0,0002 mm, bei Quecksilberdampf unter 0,005 mm *Hg* die Lichtemission auf der Bahn des Strahles im Gase nicht mehr wahrnehmbar ist. Wenn sie bei einem Druck, bei dem der Strahl noch deutlich leuchtet, ein starkes Magnetfeld auf ihn wirken ließen, so wurde der leuchtende Teil hiervon in keiner Weise beeinflußt, d. h. er erwies sich

1) Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wissensch. Abh. 4 und 13; Phys. Zeitschr. **11**, 379, 1910; Verh. d. d. phys. Ges. **12**, 538, 1910.

als neutral. Der ablenkbare Teil war auf seiner Bahn nicht sichtbar und sein Vorhandensein war nur durch Erregung von Glasfluoreszenz auf der Röhrenwand zu erkennen. Sie folgern daraus, „daß der positiv geladene leicht ablenkbare Wasserstoffanteil der Kanalstrahlen nicht leuchtet".

Wir haben gleichzeitig ähnliche Versuche unter Anwendung der elektrostatischen Ablenkung gemacht und daraus ähnliche Folgerungen gezogen. Stark[1]) hat unlängst hiergegen Bedenken vorgebracht, deren Diskussion aber erst nach weiteren Versuchen in Aussicht genommen ist.

Koenigsberger und Kutschewski haben bei Versuchen in Quecksilberdampf ebenso wie Wien keine geladenen Teile finden können[2]). Um zu zeigen, daß die neutralen Teile schon ein Stück vor der Kathode ihre Ladung verloren haben, lenkten sie die geladenen durch ein vor der Kathode angebrachtes Magnetfeld so ab, daß sie auf die Öffnung des Kanals schräg auftrafen und ihn daher nicht passieren konnten. Sie fanden dann nur den neutralen Teil im Beobachtungsrohr. Dieser Teil zeigte bei Drucken unter 0,0002 mm Quecksilber auf eine Länge von 30 cm hinter der Kathode überhaupt keine Dissoziation, d. h. Wiederbildung geladener und damit von einem Magneten ablenkbarer Teilchen. Diese Beobachtung konnten sie in Luft. Kohlensäure, Quecksilberdampf und in Wasserstoff machen. In ihrer zweiten Arbeit findet sich die Angabe, daß sie eine Dissoziation doch beobachten konnten, aber nur bei Anwesenheit von Wasserstoff Dieses scheint mit dem obenstehenden Befund, daß auch in Wasserstoff keine Dissoziation erfolge, in Widerspruch zu stehen, doch kann derselbe nach gütiger persönlicher Mitteilung der Beobachter in folgender Weise aufgeklärt worden:

Bei den ersteren Versuchen waren die ablenkbaren Teile schon ein Stück vor der Kathode von den neutralen getrennt worden. Da sich nun anscheinend die Ionen des Wasserstoffs nicht so leicht neutralisieren, wie diejenigen schwererer Gase, so gelangten in den Beobachtungsraum nur sehr wenig bewegte Wasserstoffatome, so daß der Strahl im wesentlichen aus schwereren Atomen bestand. Bei den Versuchen der zweiten Arbeit dagegen passierte der gesamte Strahl den Kanal und wurde erst dann durch ein Magnetfeld zerlegt. In dem hierbei unabgelenkten Strahl wurde durch ein zweites Feld, wie bei Thomson, eine Wiederbildung geladener Teile konstatiert. Da in

1) J. Stark, Ber. d. d. phys. Ges. 12, 711, 1910.

2) Vgl. dazu die S. 59 beschriebenen Versuche Starks und die der Verfasser S. 77.

diesem Fall sämtliche Teilchen ein größeres Druckintegral (Entladungsrohr + Kapillare + Beobachtungsraum bis zum ersten zerlegenden Feld) zu durchlaufen hatten, enthielt jetzt der neutrale Strahl einen größeren Prozentsatz neutralisierter Wasserstoffatome. Deshalb folgern die Beobachter, daß das hierbei gefundene Wiederauftreten geladener Teile von einer leichteren Aufspaltbarkeit — Ionisierung — bewegter Wasserstoffatome herrühren, während die Atome schwererer Gase dieselbe in geringerem Maße besitzen.

Ließen sie den gesamten Strahl im Beobachtungsraum ein Magnetfeld passieren, so fanden sie auf dem Schirm ein leuchtendes Band vom neutralen Fleck aus; bei elektrostatischer Ablenkung war das Maximum des abgelenkten Streifens vom neutralen Fleck durch einen dunklen Zwischenraum getrennt und zwar fanden sie in der ersten Arbeit dieselbe Ablenkung, mochte das Entladungspotential 10000 oder 60000 Volt betragen. Bei späteren Versuchen änderte sich die Ablenkung bis 20000 Volt und blieb erst von da an konstant.

Sie schließen daraus auf konstante Geschwindigkeit unabhängig vom Kathodenfall und zwar zu etwa

$$1{,}8 \cdot 10^8 \text{ cm sec}^{-1}$$

für das Maximum des abgelenkten Strahles. Sie stimmen also hierin mit J. J. Thomson überein.

Koenigsberger und Kutschewski haben ferner gefunden, daß bei sorgfältiger Trocknung (Heizen des Rohres und vorheriges gründliches Ausglühen der Kathode) in Quecksilberdampf nur der neutrale Anteil auftrat und keine Anzeichen ablenkbarer Strahlen mit

$$\frac{e}{m} = 10^4$$

zu bemerken waren. Einlassen feuchter Luft ließ dieselben wieder erscheinen. In trockenem Sauerstoff und entsprechend behandeltem Entladungsrohr konnte der Wasserstoffanteil des ablenkbaren Teiles fast zum Verschwinden gebracht werden. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit den diesbezüglichen Wienschen Versuchen. Die Beobachtungen von J. J. Thomson, daß Strahlen von

$$\frac{e}{m} = 10^4$$

bzw. $5 \cdot 10^3$ stets auftraten und die hieraus gezogenen Folgerungen dürften also durch Verunreinigungen mit Wasserstoff bzw. Feuchtigkeit zu erklären sein.

Wir[1]) haben ebenfalls mit der Wienschen Anordnung gearbeitet und die Strahlen durch eine Kapillare in den Beobachtungsraum treten lassen. Die Entladung war durch eine Hohlspiegelkathode aus Messing, deren Mitte aus Aluminium bestand, auf die Röhrenachse konzentriert. Durch Wahl einer geeigneten Kapillarenanordnung wurde es erreicht, daß die Drucke in den beiden Räumen innerhalb ziemlich weiter Grenzen (Druckverhältnis 1 : 500) unabhängig voneinander variiert werden konnten. Weitgehende Ausnutzung zweier Gaedepumpen gestattete es, die Strahlen bei einem Druck von weniger als $^5/_{100000}$ mm *Hg* zu untersuchen. Dabei wurde stets mit Kühlung durch flüssige Luft gearbeitet, so daß der angegebene Druck der Totaldruck ist.

Wir konnten trotzdem immer noch eine schwache Neutralisation geladener und Wiederaufspaltung neutraler Teilchen bei Anwendung zweier aufeinander folgender Ablenkungsfelder beobachten, doch war dieser Effekt so schwach, daß er die Ausbildung scharf begrenzter Fluoreszenzflecken auch bei einem Strahlenweg von etwa 1 m nicht störte. Daß Koenigsberger und Kutschewski schon bei $^2/_{10000}$ mm *Hg* überhaupt keine Umladungserscheinungen konstatieren konnten, dürfte durch weniger günstige Beobachtungsbedingungen zu erklären sein.

Die Fluoreszenzstreifen auf dem Schirm wurden photographiert.

Fig. 11 (s. Tafel I) zeigt eine derartige Aufnahme. Dieselbe ist mit gleichzeitiger gekreuzter magnetischer und statischer Ablenkung bei relativ schwachem Magnetfeld hergestellt worden. Man erkennt auf ihr in der Mitte den unabgelenkten Fleck, zwei starke Kurven und zwei schwächere. Die starken rühren von Wasserstoffionen (H^+) her, die anderen von Wasserstoffmolekülstrahlen (H_2^+) mit einfacher Elementarladung. (Die geraden Streifen rechts und links vom neutralen Fleck rühren von Expositionen mit magnetischer Ablenkung allein her und dienen nur als Basislinien bei der Ausmessung.)

Eine mikroskopische Ausmessung ergab, daß die Kurven Parabeln sind, die mittlere Meßgenauigkeit betrug 2,3 Proz. Gemäß der Rechnung, die in dem ersten Abschnitt dieses Referats (S. 38, Gleichung 4 u. 5ff.) steht, haben wir es also mit Ionengruppen von verschiedenem, aber konstantem $\frac{e}{m}$ zu tun, die eine von einer oberen Grenze an abnehmende Geschwindigkeit besitzen. Dies deutet darauf hin, daß ein Teil

1) v. Dechend und W. Hammer, Sitzungsber. der Heidelberger Akad. d. Wissensch., 21. Abh., 1910.

der Ionen einem großen Bruchteil des Kathodenfalls, vielleicht auch dem ganzen seine Geschwindigkeit verdankt, während die anderen nur einen kleineren durchlaufen haben. Bei dieser Platte wurde zuerst die linke Hälfte exponiert, wobei die Entladungsspannung dauernd möglichst über 65000 Volt (Funkenmikrometer) gehalten wurde.

Durch Kommutieren des magnetischen Feldes, wobei seine Stärke und die des statischen nicht geändert wurde, entstand die rechte Hälfte des Bildes. Das Entladungspotential betrug hierbei höchstens 24000 Volt. Wie man sieht, sind die beiden Parabeln auf der rechten Seite erheblich weiter abgelenkt, wie die anderen und zwar umgekehrt proportional zu den Entladungsspannungen. Die Ausmessung zeigte auch, daß das $\frac{e}{mv^2}$ der Teilchen, die den Kopf der ($H+$-)Parabel bilden, der ganzen Entladungsspannung entsprach.

Während nun Thomson, Koenigsberger und Kutschewski bei weitgehender Variierung des Entladungspotentials die gleiche Ablenkbarkeit der Strahlen fanden, zeigen diese Photographien die Erscheinung nicht. Bei dem höheren Potential liegen die Köpfe der abgelenkten entsprechend näher am neutralen Fleck. Bei der direkten Beobachtung auf dem Schirm wanderten die Streifen mit zunehmender Spannung (von 10000—80000 Volt) stets an den neutralen Fleck heran, mochten sie magnetisch oder statisch oder mit beiden Feldern zugleich abgelenkt sein. Eine Unabhängigkeit der Geschwindigkeit vom Entladungspotential war also bei unseren Versuchen nicht zu beobachten.

Fig. 12 (s. Tafel I) ist bei stärkerem Magnetfelde aufgenommen. Man erkennt eine weitere, schwach abgelenkte Parabel; die Ausmessung zeigte, daß sie von einfach geladenen Kohlenstoffionen herrührte.

In unserer Arbeit ist noch eine Platte wiedergegeben, auf der noch eine Parabel zwischen den dem $C+$ und H_2+ zugehörigen zu erkennen ist. Die Quadrate der Mittelwerte ihrer magnetischen Ablenkungen verhielten sich wie

$$1 : 1{,}98 : 6{,}35 : 12{,}46\,.$$

Die am meisten mit den Beobachtungen in Einklang stehende Deutung ist die: Wir haben Kanalstrahlen mit einfach geladenen Wasserstoffatomen ($H+$), mit Wasserstoffmolekülen (H_2+), mit Kohlenstoffatomen ($C+$) und solche mit doppelt geladenen Kohlenstoffatomen ($C{+}{+}$) vor uns. Füllung mit Kohlensäure oder Leuchtgas verstärkte gerade diese beiden letzten Parabeln. Dagegen wurden Teile der Ablenkung, die einem Atomgewicht 16 (Sauerstoff) ent-

sprochen hätten, nicht auf der positiven Seite gefunden, wohl aber auf der negativen.

Auf den meisten Platten erschienen nämlich noch Parabeln, deren Lage zeigte, daß die sie erzeugenden Ionen negativ geladen waren. Leider sind sie auf den hier wiedergegebenen Platten nicht in reproduzierbarer Stärke herausgekommen, während sich die anderen Platten aus sonstigen Gründen weniger zur Reproduktion eignen.

Direkte Beobachtungen auf dem Schirm bei sehr starkem Magnetfeld ließen noch eine Parabel erkennen, deren Ablenkung bei Annahme einfacher Ladung einem „Atomgewicht“ von 23,62 (vielleicht C_2^+ 24 oder Na^+ 23,1) entsprach.

Bei Einführung von $CHCl_3$ (Chloroform) in das Entladungsrohr traten außer den bisher erwähnten auf der positiven und negativen Seite noch Streifen auf, deren Ablenkungen für Chlor und Kohlenstoff zum Teil in Molekülverbänden sprach. Bei Einführung von NO erschien auf der positiven Seite ein auf Sauerstoff, auf der negativen ein auf Stickstoff zu deutender Streifen.

Dies legt den Gedanken nahe, daß nicht die Atome des freien Elements, sondern die aus Verbindungen naszierenden, bei der Strahlbindung bevorzugt werden, und daß die Herkunft eines Atoms (ob elektropositiv oder elektronegativ) für sein späteres Verhalten im Strahl von Einfluß ist.

Wie anfangs erwähnt, verwendeten wir eine Hohlspiegelkathode, um die Strahlen mehr auf die Rohrachse und den Kanal zu konzentrieren. Der Kopf der C^{++}-Ionen zugeschriebenen Parabel liegt höher als die Köpfe der andern, d. h. diese Ionen sind näher an der Kathode entstanden und haben nicht das ganze Potential durchlaufen. Auch zeigten die Parabeln der anderen Ionenarten zuweilen ein zweites Maximum in entsprechender Lage wie der Kopf der C^{++}-Parabel. Es lag nun nahe, den Entstehungspunkt der dieses Maximum bedingenden Ionen mit dem Brennpunkt der Kathode in Zusammenhang zu bringen. In der Tat bewirkte eine Veränderung des Krümmungsradius eine entsprechende Verlegung dieser Maxima. Der Brennpunkt der Kathodenstrahlen ist also eine Vorzugsstelle der Ionisation im Gase.

Nachgewiesen wurden folgende Ionen H^+ H_2^+ C^{++} C^+ H^- O^- O^+ C_2^+ C_3 (Cl^+) C_6^+ (Cl_2^+) Hg^+ C^- N^- C_2^- Cl^- (C_3^-).

In der Novembernummer der Annalen der Phys. **33**, 871—927, 1910 hat W. Wien die angekündigten quantitativen Angaben folgen lassen und noch einige weitergehende Beobachtungen mitgeteilt.

Er mußte bei der oben beschriebenen Anordnung ziemlich weite Kapillaren verwenden, um einen Strahl von ausreichender Intensität zu erhalten, so daß er den Druck im Beobachtungsraum nicht unter 0,0005 mm *Hg* bringen konnte. Seine Kurven und das umfangreiche Zahlenmaterial zeigen, daß die Maxima, besonders die der ablenkbaren Teile ziemlich flach waren, so daß ihre Lage nicht sehr scharf festgelegt werden konnte. Bei gleichem beschleunigenden und ablenkenden Feld war in demselben Rohre die Ablenkung des den Sauerstoffionen zugeschriebenen Maximums teils größer, teils kleiner als die des auf Stickstoffionen gedeuteten. Die Ablenkungsmessungen konnten also nicht entscheiden, welche der beiden Ionenarten gerade vorlagen. Die geringe Schärfe der Maxima führt Wien darauf zurück, daß die Strahlen nicht alle dieselbe Geschwindigkeit haben und zum Teil erklärt sie sich auch wohl aus den bei seinen Drucken noch störenden Umladungserscheinungen. Die Energie der ablenkbaren Teile betrug in keinem Falle mehr als etwa 10 Proz. derjenigen des neutralen. Bei Füllung des Entladungsrohres mit Luft oder Sauerstoff trat ein kräftiges Bündel von Wasserstoffionen auf, während dasselbe bei Kanalstrahlen in Joddampf fast ganz fehlte. Dagegen erschien bei Jodkanalstrahlen ein Maximum für Sauerstoff, das zuweilen sogar die Intensität des betreffenden Bündels in reinem Sauerstoff übertraf.

Ferner konnte er beobachten, daß nach Einführung von Sauerstoff in den Beobachtungsraum die Intensität des abgelenkten positiven Wasserstoffmaximums erheblich zunahm, während das negative dadurch nicht geändert wurde. Bei Füllung des Entladungsrohres mit Stickstoff war dasselbe Verhalten zu beobachten.

Wien findet zwar stets, daß die Strahlgeschwindigkeit mit steigendem Entladungspotential wächst, doch ist sie immer kleiner als die aus der Entladungsspannung berechnete. Aus der Größe der magnetischen und elektrostatischen Ablenkung berechnet er den Bruchteil des Entladungspotentials, der tatsächlich die Ionen beschleunigt und findet, daß derselbe etwa $^2/_3$ bis $^1/_2$ der gesamten Spannung beträgt.

Er ist der Ansicht, daß aus seinen Beobachtungen nichts hervorgeht, was zu irgendeiner Änderung der bisher von ihm vertretenen Auffassung vom Wesen der Kanalstrahlen Anlaß gebe.

Die Widersprüche, die zwischen den Ergebnissen der zuletzt besprochenen Untersuchungen und denen von J. J. Thomson bestehen, sind zum Teil durch eine in allerletzter Zeit erschienene Arbeit Thomsons[1])

1) Phil. Mag. Okt. 1910 und Phys. Zeitschr. **11,** 1131, 1910.

beseitigt worden, in der er ebenfalls zu dem Resultat kommt, daß Ionen aller Gase, die im Entladungsrohr anwesend sind, im Kanalstrahl sich vorfinden.

Seine Versuchsanordnung hat insofern eine Veränderung erfahren, als er, wie Gehrcke und Reichenheim, eine kugelförmige Entladungsröhre benutzt, an Stelle der früheren relativ engen zylindrischen.

Diese, wie überhaupt weite Röhren, besitzen bekanntlich die Eigenschaft, normaleren Kathodenfall zu geben. Damit ist dann die Möglichkeit gewonnen, bei tieferem Druck zu arbeiten, ohne größere Entladungsspannung anzuwenden. Da nun bei Thomson Entladungs- und Beobachtungsraum auf gleichem Druck stehen, so werden damit seine Beobachtungsbedingungen günstiger. Wie wir sahen, nimmt ja

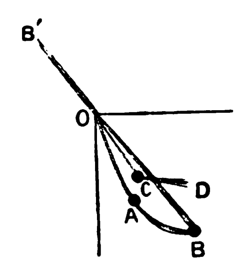


Fig. 13.

mit abnehmendem Druck die Schärfe der Strahlen zu und die Störung durch Umladungserscheinungen ab.

Benutzt man dagegen eine Anordnung, bei der die Strahlen ganz unabhängig von ihrer Entstehung immer im äußersten Vakuum untersucht werden, so ist die Kugelform keine Notwendigkeit, ja sogar, wie die Verfasser gefunden haben, eher nachteilig. Beim engen Rohr erhöht gerade der durch die Anomalität des Kathodenfalls bedingte hohe Druck im Entladungsraum die Dichte des Kanalstrahls, ohne daß die Energie der einzelnen Partikel herabgesetzt wird.

Eine weitere Änderung Thomsons besteht in der Anwendung besonders sorgfältig präparierter Phosphoreszenzschirme, die nach einem besonderen, von seinem Assistenten, Herrn Everett, erdachten Verfahren hergestellt werden.

Fig. 13 gibt das Aussehen des Willemitschirmes bei gekreuzten Ablenkungen wieder. Bei höherem Druck erscheint nur die Linie $B'B$,

die sich nach beiden Seiten des von den neutralen Strahlen hervorgebrachten Punktes O erstreckt. Der $\frac{e}{m}$-Wert für das Ende dieses Bandes ist 10^4. Die weniger abgelenkten Strahlen sind also im Feld neutralisiert. Wird der Druck vermindert, also das Entladungspotential erhöht, so zeigt sich keine Änderung der Lage dieses Bandes; es wird nur schwächer. Außerdem erscheinen jetzt die Parabeln CD und AB, mit den ebenfalls Umladung im Feld anzeigenden Streifen CO und AO. Ihr $\frac{e}{m}$ entspricht den im Rohr anwesenden Gasen.

Die Flecken A und C wandern mit sinkender Entladungsspannung auf der Parabel nach außen. Auf der Parabel AB ist ein zweites Maximum B vorhanden, welches genau auf dem Schnittpunkt mit der bei höherem Druck allein vorhandenen Linie BB' liegt und wie diese seine Lage nicht mit der Entladungsspannung ändert, also von dieser

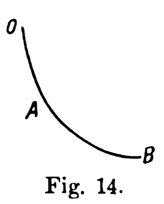


Fig. 14.

unabhängige Geschwindigkeit besitzt. Die Parabel AB liefert ebenfalls $\frac{e}{m} = 10^4$.

Thomson untersucht nun, in welchem Sinn die Umladungserscheinungen vor sich gehen, indem er das Magnetfeld nicht mehr an derselben Stelle wirken läßt, wie das elektrische, sondern erst näher am Schirm. Er findet dann, daß die Gerade OB nach unten sich krümmt, wie Fig. 14. Das Stück OA ist nur magnetisch abgelenkt, also von Teilchen hervorgebracht, die im elektrischen Feld neutral waren, AB dagegen von solchen, die durch beide Felder beeinflußt sind, also überall geladen waren.

Daraus schließt Thomson, daß ein großer Teil der die Linie BB' (Fig. 13) hervorbringenden Strahlen Sekundärstrahlen sind, die erzeugt werden, nachdem die Primärstrahlen durch die Kathode hindurchgegangen sind.

Versuche mit zwei aufeinanderfolgenden Magnetfeldern führen zu dem gleichen Ergebnis, das ja mit den früheren von Wien und Thom-

son selbst in Übereinstimmung ist. Neu ist dagegen die Bezeichnung dieser Strahlen als Sekundärstrahlen.

Thomson führte weiterhin verschiedene andere Gase ein und fand, daß „für jedes einzelne Gas in der Röhre entsprechende parabolische Bänder vorhanden zu sein scheinen“.

Für einzelne Gase sind genauere Messungen ausgeführt, die am Schluß der Arbeit zusammengestellt sind. Da die Magnetfelder nicht genügend stark waren, konnte Thomson nahe aneinanderliegende Streifen nicht mit Sicherheit auflösen. Er schließt aus seinen Zahlen auf Strahlen von H, C, Luft (O und N waren nicht trennbar. Nach den Versuchen der Verfasser tritt O auch fast nur negativ auf), O, Ne, Hg. Sämtliche Parabeln besitzen eine Verbindungsgerade mit dem „neutralen“ Punkt. Einige, aber nicht alle, besitzen auch eine negative Fortsetzung, die aber, wie es scheint, nicht deutlich genug gewesen ist, um Messungen zuzulassen.

Nur der unabhängig vom Entladungspotential stets seine Lage behaltende Streifen B endet in einem ausgeprägten Fleck.

Absolut gemessen ist der $\frac{e}{m}$-Wert für diesen und den positiven entsprechenden Teil. Dabei wurde das Magnetfeldintegral durch eine schon früher von Thomson benutzte Methode ausgewertet, die elektrische Ablenkung mit Berücksichtigung des Randfeldes des Ablenkungskondensators aus den Dimensionen berechnet. Die Messung ergibt $\frac{e}{m} = 1{,}24 \cdot 10^4$, also einen größeren Wert als $\frac{e}{m}$ für das elektrolytische H-Ion. Die Fehlergrenzen sind nicht diskutiert. Da die Ablenkungen nicht größer sind, als 3—6 mm, so dürften erhebliche Fehler in der Bestimmung der Ablenkungsgrößen möglich sein. Man wird daher die Abweichung vom theoretisch geforderten und von Wien ja auch gefundenen Wert 9760 als innerhalb der Fehlergrenzen liegend bezeichnen müssen.

Thomson kommt auf Grund dieser Versuche zu folgender Auffassung. Es gibt drei Arten von Strahlen in einem Kanalstrahlenbündel:

1. Die unablenkbaren Strahlen, deren Masse und Geschwindigkeit unbekannt ist.

2. Sekundärstrahlen, die von den Strahlen 1. erzeugt werden, wenn sie auf Moleküle stoßen. Sie spalten dabei entweder selbst auf, oder zersprengen die getroffenen Teile. Der Maximalwert von $\frac{e}{m}$

ist für diese Strahlen 10^4, ihre Geschwindigkeit ist unabhängig vom Entladungspotential $2 \cdot 10^8$ cm $\sec^{-1}$. Bei höheren Drucken sind sie die einzigen vorkommenden Strahlen, und sie bleiben auch bei tieferen Drucken bestehen.

3. Strahlen, die charakteristisch sind für die anwesenden Gase. Ihr $\frac{e}{m}$ ist umgekehrt proportional dem Atomgewicht, ihre Geschwindigkeit hängt vom Entladungspotential ab.

Das Auftreten der Strahlen 2. erklärt Thomson folgendermaßen: Sie entstehen aus den Strahlen 1. oder werden durch diese hervorgerufen. Die Strahlen 1. sind aber ursprünglich positiv geladene Ionen gewesen, die sich mit einem Elektron verbunden haben. Diese Vereinigung kann aber nur erfolgen, wenn die relative Geschwindigkeit unter eine gewisse Grenze sinkt. Liegt die Geschwindigkeit aber unter einer anderen noch tieferen Grenze, so können die Strahlen weder selbst dissoziieren, noch andere Moleküle zersprengen. Also liegen die Geschwindigkeiten aller Strahlen 1., die überhaupt Strahlen 2. hervorrufen können, zwischen zwei Grenzen, die natürlich beide vom Entladungspotential unabhängig sind. Daher müssen nach Thomson auch die Qualitäten der Strahlen 2. davon unabhängig sein.

Aus der Arbeit geht nicht hervor, ob Thomson seine Theorie, daß die Ionen mit $\frac{e}{m} = 10^4$ einen Grundbestandteil aller Materie bilden, beibehält, oder nicht. Es ist ja nicht zu verkennen, daß die nunmehr auch von ihm bestätigte Beobachtung der Ionen anderer Gase dieser Theorie einen wichtigen Stützpunkt entzieht. Nur das Verhalten der „Sekundärstrahlen" läßt sich noch in ihrem Sinn deuten.

Wir haben indessen bei neuerdings angestellten Versuchen die Geschwindigkeit dieser Strahlen ebenfalls als vom Entladungspotential abhängig gefunden. Wir ließen das Kanalstrahlenbündel ein erstes elektrisches Feld passieren und dann auf ein den ganzen Rohrquerschnitt sperrendes Blech fallen, das nur in der Mitte ein Loch von 2 mm Durchmesser besaß. Die Justierung dieser Blende war dadurch möglich, daß das ganze Beobachtungsrohr in einem großen hochvakuumdichten Kugelgelenk nach allen Seiten in weitem Umfang frei beweglich war. Das Feld trennte die geladenen und ungeladenen Teile quantitativ und nur der neutrale Strahl konnte das Loch passieren, und im weiteren Verlauf elektrisch und magnetisch beeinflußt werden. [Analoge Versuche mit magnetischer Zerlegung allein sind weniger einwandfrei.]

Er erwies sich denn, wie zu erwarten, als teilweise ablenkbar und zwar zeigten die Phosphoreszenzbilder H-, H_2-Ionen und — zwar nur schwach, aber mit voller Sicherheit erkennbar — auch schwerere Ionen. Der primäre Strahl enthielt positive und negative C-, H-, H_2-, Cl-Ionen. Daß diese nicht alle im „Sekundärstrahl" nachweisbar waren, liegt wohl nur an zu geringer Helligkeit. Die Geschwindigkeit der sekundären Strahlen war etwa 30 Proz. geringer als die der primären. Die Parabeln erstreckten sich bis zum Schirmrand (5 cm Radius), also ist der Geschwindigkeitsbereich der „Sekundärstrahlen" nach unten hin derselbe, wie der der primären. Bei Variation des Entladungspotentials wanderten die Parabeln sämtlich in weiten Grenzen hin und her. Die Geschwindigkeit der sekundären Strahlen war bei uns also ebensowenig unabhängig von diesem, wie die der primären.

Koenigsberger und Kutschewski[1]) und Stark[2]) haben indessen diese Unabhängigkeit beobachtet, Stark schloß aus Dopplereffektbeobachtungen auf Konstanz von 8000 Volt ab, Koenigsberger und Kutschewski fanden zunächst die Geschwindigkeitsgrenze bei 10000 und später mit veränderter Anordnung bei 20000 Volt, Thomson selbst bei 3000 Volt. Stark weist zur Deutung der von ihm angeführten Versuche auf Verhältnisse bei der Beschleunigung vor der Kathode hin.

Diese geringe Übereinstimmung spricht nicht dafür, daß wir eine im Wesen der Strahlen liegende Eigenschaft vor uns haben.

Ein Weg, der möglicherweise zu einer einfachen Erklärung führen kann, ist von uns[3]) angegeben worden.

Die Frage ist jedenfalls noch nicht genügend geklärt, um weitere Folgerungen zuzulassen.

Zum Schluß sei noch eine eigene Untersuchung[4]) erwähnt, die sich mit der spezifischen chemischen Wirkung der einzelnen Kanalstrahlteilchen befaßt.

Es besteht wohl kein Zweifel darüber, daß von den beiden bisher hauptsächlich angewandten Methoden — magnetische und elektrische Ablenkung und spektrale Untersuchung (Dopplereffekt) — die erstere die Grundlagen für die zweite liefern muß. Denn einmal beruhen alle

1) Sitz.-Ber. d. Heidelb. Akad. 1910, 4. Abh.

2) Phys. Zeitschr. **11**, 178, 1910.

3) v. Dechend und W. Hammer, Sitz.-Ber. d. Heidelb. Akad. 21. Abh. S. 27, 1910.

4) v. Dechend und W. Hammer, Ber. d. Naturf. Ges. Freiburg 18, 127, 1910 und Zeitschr. f. Elektrochemie 1911, S. 235.

Folgerungen aus spektralen Beobachtungen notwendig mehr oder weniger auf Annahmen über die Natur der Emissionsträger. Sodann aber ist es bisher nie gelungen, für die spektrale Untersuchung ähnlich einfache und übersichtliche Versuchsbedingungen zu gewinnen, wie für die im elektrischen und magnetischen Feld. Die optische Beobachtung kann ja überhaupt erst einsetzen, wenn die Strahlen in relativ hohem Druck verlaufen, also sind die Bedingungen von vornherein komplizierter.

Wir haben nun in letzter Zeit den Versuch gemacht, auf Grund der chemischen Wirkungen der Kanalstrahlen eine dritte Methode zur Analyse der Kanalstrahlen zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke ließen wir die im äußersten Vakuum verlaufenden elektrisch und magnetisch zerlegten Strahlen auf eine versilberte Glasplatte fallen. Dabei fand sich, daß die verschiedenen Strahlteile auch verschiedene Wirkungen ausübten. Der unablenkbare Teil erzeugte einen scharfen dunklen Fleck, ferner zeigten sich mehrere dunkle Parabeln. Behauchen der Platte machte noch einige andere sichtbar, so die weit abgelenkten H+- und H_2+-Parabeln. Die Möglichkeit, diese hervorzurufen, ging nach mehrstündigem Liegen der benutzten Platten an der Luft verloren. Behandlung mit Bromdampf machte die positiven dunklen Parabeln und den neutralen Fleck deutlicher. Die Messung ergab die $\frac{e}{m}$-Werte 6, 12, 60, also war die Wirkung vermutlich C++-, C+- und S_2+-Strahlen zuzuschreiben. [Der Apparat war mit H_2S gefüllt.]

Die von diesen getroffenen Stellen erwiesen sich ferner gegen mechanische Angriffe als unempfindlich. Die Silberschicht ließ sich überall sonst mit den Fingern abreiben, nur diese Stellen blieben stehen, und waren auch durch sehr starkes Reiben kaum zu entfernen. In verdünnter Salpetersäure löste sich alles bis auf den neutralen Fleck und eine positive Parabel auf — die andern waren auf dieser Platte nur sehr schwach angedeutet.

Damit ist gezeigt, daß die Verschiedenheit der einzelnen Strahlen auch direkt auf chemischem Wege nachweisbar ist. Daß die Wasserstoffstrahlen gänzlich anders wirken, wie die der anderen Elemente — sie lassen sich ja nur anfangs als Hauchbilder nachweisen — steht zweifellos fest. Die weitere Untersuchung stößt auf Schwierigkeiten, da die analytisch-chemische Grundlage so gut wie ganz fehlt.

Die wenigen Resultate besitzen aber aus mehreren Gründen Interesse.

Zunächst können sie als direkte Bestätigung dafür dienen, daß die Kanalstrahlen, wie ja die Ablenkungs- und die Dopplereffektversuche gezeigt haben, Strahlen geladener Atome sind, in denen die Eigenschaften der einzelnen Elemente sich daher ausprägen müssen.

Sie erlauben ferner eine Untersuchung des neutralen Strahles, der ja elektrisch und magnetisch nicht beeinflußt werden kann, ferner wäre es denkbar, daß sie ein Mittel geben, zwischen zwei „Atomgewichten" zu entscheiden, die sehr nahe aneinanderliegen oder gar identisch sind (z. B. He^{++} und H_2^{+}).

Die Schärfe der Bilder ist sehr groß und daher von einer weiteren Verbesserung des Verfahrens eine Erhöhung der Meßgenauigkeit zu erhoffen.

Schließlich aber beanspruchen diese Reaktionen insofern ein selbständiges Interesse, als sie sich sozusagen bei einer „Temperatur" abspielen, die mehrere Millionen Grad beträgt. Mit Hilfe der Kanalstrahlen lassen sich also chemische Prozesse bei extrem hohen Temperaturen in relativ einfacher Weise verfolgen. Die außerordentlich schnelle Absorption der Strahlen ist dabei gleichbedeutend mit einer sehr schnellen Abkühlung, man hat also Bedingungen, wie sie zur Festhaltung sonst schwer erhältlicher Reaktionsprodukte notwendig sind (z. B. Verbindungen der Edelgase).

Damit wäre in den Hauptzügen das, was bisher aus Beobachtungen über das Verhalten der Kanalstrahlen im elektrischen und magnetischen Feld gefolgert werden konnte, berichtet.

Man wird sagen müssen, daß alle diese Untersuchungen mehr qualitativen als quantitativen Charakter haben. Die genaueste absolute $\frac{e}{m}$-Messung ist noch auf 30 Proz. ungenau, die relativen der Verfasser erreichten bei leichten Ionen 3 Proz., bei schwereren 6 Proz. Fehler, dies genügt aber keineswegs, um eine sichere qualitative Analyse der Strahlen durchzuführen, da ja die in Betracht kommenden Werte sehr eng zusammenliegen können.

Die von J. J. Thomson zuerst ausgesprochene Idee, diese Methoden zur Analyse des Rohrinhalts oder gar zu Atomgewichtsbestimmungen zu verwenden, wird daher erst Früchte tragen können, wenn in dieser Richtung erhebliche Fortschritte gemacht sind.

Über die Umladungserscheinungen und die chemischen Zusammenhänge liegen nur qualitative Untersuchungen vor, bei denen eine ganze Reihe von Variablen gleichzeitig geändert wurden. Unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet sind daher noch sehr gering.

Für eine rationelle Verfolgung dieses und wohl auch verwandter Gebiete (z. B. Emission), die mehr ist als ein bloßes Aufhäufen von unübersichtlichem und schwer deutbarem Material, werden eine Reihe von Gesichtspunkten beachtet werden müssen, von denen wir einige an dieser Stelle erwähnen möchten.

1. Zunächst ist zu fordern, daß die Erzeugungs- und die Beobachtungsbedingungen getrennt variiert werden. Der erste Schritt hierzu ist durch die Wiensche Kapillarenanordnung getan. Die Erfüllung dieser Forderung gibt die Möglichkeit, das Studium der Strahleneigenschaften gänzlich von dem der Entladungsvorgänge unabhängig zu machen. Die Kanalstrahlen haben ja als Entladungsphänomen nicht das Interesse, das sie als Strahlen geladener Atome besitzen. Der Entladungsapparat soll daher nichts weiter sein, als die Vorrichtung, die konstant bestimmte Strahlen liefert, ebenso wie ein radioaktives Präparat.

2. Die Kanalstrahlen bestehen, wie wir wohl als sichergestellt annehmen können, aus schnell bewegten Teilen, die ihre Geschwindigkeit dem Feld vor der Kathode verdanken. In ihren Eigenschaften prägen sich daher notwendig die komplizierten und in den Einzelheiten sehr wenig bekannten Vorgänge an der Kathode aus. Das Feld, das die Teilchen beschleunigt, ist also nicht gut definiert und jedenfalls nicht immer in der gerade gewünschten Form herstellbar. Man wird also danach streben müssen, diese Quelle vieler Komplikationen zu beseitigen. Es ist wahrscheinlich möglich, die Ionen des mit sehr starken Strömen zu speisenden, auf relativ hohem Druck befindlichen Entladungsrohrs durch relativ schwache Felder in ein Seitenrohr zu werfen, dort im Hochvakuum sehr stark zu beschleunigen und mit diesen dort erst gebildeten Strahlen zu operieren. Damit wäre der schlecht definierte Kathodenfall eliminiert und auch, wie leicht ersichtlich, eine ganze Reihe von weiteren Vorteilen gewonnen.

3. Eine weitere Forderung ist die, daß bei jeder Untersuchung über solche Ionenstrahlen wie die Kanalstrahlen homogene Strahlen benutzt werden, wenn es irgendwie angängig ist. Dies entspricht einigermaßen der Verwendung von Prismen usw. in der Optik, obgleich man sagen muß, daß zwei Wellenlängenbereiche aus ein und demselben Spektrum eigentlich viel mehr Verwandtschaft miteinander haben, als zwei Kanalstrahlen mit verschiedenem $\frac{e}{m}$, verschiedener Geschwindigkeit, Energie usw.

4. Die Eigenschaften zweier Strahlenarten können nur dann mit-

einander verglichen werden, wenn sie sich in übereinstimmenden Zuständen befinden, oder die erhaltenen Daten auf solche reduziert werden. Je nach der Natur der in Frage stehenden Eigenschaft wird man Energie, Geschwindigkeit, Teilchenzahl oder einen anderen Parameter oder Parameterkomplex übereinstimmend wählen müssen.

Die Erfüllung all dieser Forderungen bereitet nicht geringe experimentelle Schwierigkeiten. Von deren Überwindung wird es abhängen, ob man die Resultate als experimentell gesichert wird betrachten können.

Nachtrag.

Nach Abschluß des Manuskriptes erschien noch eine Veröffentlichung von Koenigsberger und Kilchling[1]), die hier noch nachgetragen werden soll.

Die Autoren benutzen die von Koenigsberger und Kutschewski entdeckte, oben erwähnte Einwirkung der Kanalstrahlen auf photographisches Papier (benutzt wird das Chlor-Bromsilberpapier Velox).

Die Anordnung ist im wesentlichen die frühere. Die spezielle Einrichtung zur Einführung des Papiers ist anderweitig beschrieben[2]).

Die Methode besitzt den Vorzug, in sehr kurzer Zeit objektiv prüfbare Bilder des Strahlquerschnitts zu liefern.

Als Nachteil scheint dem gegenüber zu stehen, daß das photographische Präparat durch Abgabe von Dämpfen das Vakuum verschlechtert und so das Zustandekommen vollkommen scharfer Bilder der schwächeren Strahlen erschwert.

So läßt z. B. eine der Reproduktionen (Nr. 6, Tafel II der Abhandlung) erkennen, daß trotz des mit $2 \cdot 10^{-5}$ mm angegebenen Druckes, bei dem die Verfasser stets sehr scharfe Flecke beobachten konnten, von Koenigsberger und Kilchling keine große Schärfe erreicht wurde.

Die Methode scheint daher vorläufig noch, namentlich bei Untersuchung schwacher Details, wo man gezwungen ist, länger zu exponieren, keine große Genauigkeit zu besitzen; sie ist jedoch zweifellos in vielen Fällen mit Rücksicht auf ihre große Bequemlichkeit der Photographie von Phosphoreszenzbildern, die ja eine unter Umständen stundenlange Exposition erfordern, vorzuziehen.

Es wird angegeben, daß die durch die Kanalstrahlen bewirkte

---

1) Verh. d. D. phys. Ges. **12**, 995, 1910.

2) Koenigsberger und Kutschewski, Phys. Zeitschr. **11**, 848, 1910.

Schwärzung für ein und dasselbe $\frac{e}{m}$ und v proportional ist der Zahl der auftreffenden Teilchen. Für verschiedenes $\frac{e}{m}$ und v liegen noch keine Messungen vor. Diese würden vermutlich geeignet sein, einen quantitativen Vergleich der Strahlintensität zu ermöglichen und zwar in sehr viel bequemerer und daher auch zuverlässigerer Weise, als Thermoelementmessungen oder Photometrie von Phosphoreszenzbildern. Für die letzteren liegt, wie wir erwähnen möchten, bisher ebenfalls noch keine Untersuchung vor, die als Grundlage für quantitative Messungen an Kanalstrahlen dienen könnte.

Koenigsberger und Kilchling untersuchen zunächst die Veränderungen der Strahlen auf ihrer Bahn.

Sie finden in Übereinstimmung mit Wien und den Verfassern, daß die Umladungserscheinungen mit abnehmendem Druck ebenfalls abnehmen. Wie noch nicht mitgeteilte vorläufige Versuche ergaben, ist die Abnahme ungefähr proportional der Dichte des betreffenden Gases.

Sodann stellen sie fest, daß noch eine andere wesentliche Erscheinung auftritt, die bisher noch nicht mit Ablenkungsversuchen messend verfolgt worden war, nämlich eine Geschwindigkeitsabnahme der ablenkbaren Strahlen. Diese hängt ebenfalls vom Druck ab oder besser gesagt von dem von den Strahlen durchlaufenen Druckintegral und beträgt z. B. nach von Kutschewski[1]) ausgeführten Versuchen etwa 30 Proz. für positive H-Strahlen, die eine Anfangsgeschwindigkeit von $1{,}2 \cdot 10^8$ besitzen und eine Strecke von 5,5 cm in einen Raum vom Drucke $2 \cdot 10^{-3}$ durchlaufen haben.

Diese Beobachtung deckt, wie hervorgehoben wird, eine bisher unberücksichtigt gebliebene Fehlerquelle in den $\frac{e}{m}$-Bestimmungen auf. Sie läßt sich nur vermeiden, wenn die Messungen in sehr hohem Vakuum vorgenommen werden, was bisher nur in wenigen Fällen der Fall war.

Wenn die Gesetze und Konstanten hinreichend genau bekannt wären, würde sich allerdings eine Korrektion ermitteln lassen. Bei den vergleichenden $\frac{e}{m}$-Messungen von Koenigsberger und Kilch-

1) Anm. b. d. Korrektur: Neuerdings teilt indessen Kutschewski mit, daß die Geschwindigkeitsabnahme nicht größer sei als 2—3 Proz., also innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Damit würden auch alle weiteren Folgerungen fallen.

ling und ebenso für die unsrigen ist der Fehler wegen der tiefen Drucke im Beobachtungsraum zu vernachlässigen.

Als dritte Änderung der Strahlen auf ihrer Bahn wird die Verbreiterung des Kanalstrahlenbündels, von Koenigsberger und Kilchling Deflexion genannt, in Betracht gezogen. Sie kommen ebenfalls zu dem Resultat, daß bei tiefem Druck im Beobachtungsraum die Deflexion keinerlei Störung der Strahlschärfe bewirkt. Bei höheren Drucken (ca. $3 \cdot 10^{-3}$ mm.) tritt dagegen deutliche Verbreiterung und sehr schnell zunehmende Unschärfe auf.

Weitere, besonders an *H*-Strahlen vorgenommene Untersuchungen über die Dissoziation des neutralen Strahles führen zu dem Ergebnis, daß die Geschwindigkeit des dissoziierten positiven Teiles nur wenig größer ist, als die des primär positiven. Die Geschwindigkeiten beider Strahlen erweisen sich ferner als abhängig vom Entladungspotential.

Dies letztere Resultat steht im Widerspruch mit Thomsons Versuchen und den früheren Versuchen von Koenigsberger und Kutschewski, bei denen sich Unabhängigkeit der Strahlgeschwindigkeit vom Entladungspotential ergeben hatte. Ein Erklärungsversuch ist nicht gegeben.

Das Ergebnis, daß die Geschwindigkeit der primären Strahlen variiert, steht in Übereinstimmung mit den Versuchen Wiens und unseren eigenen, daß die der sekundären ebenfalls variiert, in Übereinstimmung mit den S. 82 erwähnten (anderweitig noch nicht mitgeteilten).

Zu erwähnen ist, daß Koenigsberger und Kilchling das Auftreten eines Geschwindigkeitsspektrums der Geschwindigkeitsabnahme der Strahlen zuschreiben. Ohne Zweifel wirkt dies hierbei mit, ebenso aber wohl die Verschiedenheit des Entstehungsortes der Strahlen. Daß diese im ganzen Raum zwischen Kathode und Dunkelraum entstehen, wird durch die S. 77 beschriebenen Versuche mit Hohlspiegelkathode, die teilweise von Koenigsberger und Kilchling mit gleichem Resultat wiederholt werden, wahrscheinlich gemacht.

Des weiteren werden relative $\frac{e}{m}$-Messungen an verschiedenen Strahlgemischen mitgeteilt. Bei Beurteilung der Genauigkeit ist zu bemerken, daß nur die magnetischen Ablenkungen mit denen aus den Atomgewichten berechneten in den Tabellen verglichen sind, nicht aber die Atomgewichte selbst, bei deren Berechnung sich die Fehler ja verdoppeln.

Da die absolute Größe der Ablenkungen gering ist, so sind die Fehler relativ groß $\left(\text{in den } \frac{e}{m}\text{-Werten 5—10 Proz.}\right)$.

Die Messungen sind mit kurzem Beobachtungsrohr bei hohem Vakuum angestellt.

Festgestellt wird das Auftreten von folgenden Ionen:

$$H+,\ H_3+,\ O+,\ O-,\ C+(?),\ O_2+(?),\ Hg+,\ N+(?)$$

und ein unbekanntes mit dem Atomgewicht 120. Es sei erwähnt, daß uns ein Atom 120 gelegentlich einer Messung von aufgezeichneten Flecken einmal ebenfalls vorgekommen ist. Da die Aufzeichnungsmethode aber keine mit einer photographischen Methode vergleichbare Sicherheit bietet, haben wir damals auf Mitteilung dieser Beobachtung verzichtet und ist dieser Übereinstimmung kein großer Wert beizulegen. Auffallend ist es, daß bei unseren Beobachtungen auch noch ein negativer H-Streifen stets in erheblicher Stärke auftrat, den Koenigsberger und Kilchling nicht beobachten konnten.

Weitere Versuche beschäftigen sich mit dem Einfluß anderer Gase (CO_2, Hg) auf die Vorgänge im Beobachtungsrohr. Dabei wird festgestellt, daß cet. par. je schwerer das Gas ist, um so stärker der vom neutralen Fleck zum abgelenkten Teil sich hinziehende „Umladungsstreif" auftritt.

Bei den Versuchen mit Quecksilberdampf mußte die Kühlung natürlich unterbrochen werden, da sich dabei aber auch die Spannung aller anderen Dämpfe mit ändert, so ist den Versuchen mit permanenten Gasen wohl die größere Beweiskraft zuzumessen.

Weiterhin wird die Einwirkung der Strahlen auf Gold und Platinschichten, die mit Lösungen nach Rößler und Bergeat hergestellt sind, untersucht. Das Ergebnis ist ein negatives, selbst nach stundenlanger Einwirkung der Strahlen ist keine Veränderung wahrzunehmen. Koenigsberger und Kilchling schließen daher, daß der Goldsteinsche Versuch, der eine zerstäubende Wirkung der Strahlen ergab, nicht durch eine chemische Reaktion zu erklären sei. Wir glauben, daß dies negative Ergebnis eine Bestätigung unserer Auffassung der S. 84 beschriebenen Versuche ist, aus denen wir die Verschiedenheit der chemischen Wirksamkeit der Strahlen verschiedener Elemente gefolgert haben, da ja bei diesen eine offenbar chemische Wirkung nur von C- und S-Strahlen auf Silberschichten zu beobachten war.

Die am Schluß der Arbeit beschriebenen Versuche mit S_1-Strahlen führen, wie noch zu erwähnen ist, zu dem Ergebnis, daß diese Strahlen zum Teil identisch sind mit den Kanalstrahlen.

Anm. b. d. Korrektur. Im Februarheft des Phil. Mag. 1911 ist eine Arbeit von J. J. Thomson, Rays of positive electricity, erschienen, auf die hier noch verwiesen sei.

Thomson schließt aus seinen Versuchen auf die Existenz folgender Ionenarten

$$H^+ H_2^+ H_3^{++} He^{++} C^{++} N^{++} He_3^+ O^+ CN^+ C_3^+ O_3^+ C_6^+ C_6H_6^+ O_6^+ Hg^+ Hg^{++} Hg_4^+ H^- H_3^{--} O^-.$$

(Eingegangen am 19. Dezember 1910.)

Die Passivität der Metalle.

Zusammenfassende kritische Betrachtung der vorhandenen Passivitätstheorien und neue Untersuchungen über den Gegenstand.

Von **Ernst Grave.**

Mit 3 Figuren.

I. Einleitung.

Trotzdem seit mehr als 100 Jahren das abnorme chemische und elektrochemische Verhalten des Eisens und anderer Metalle bekannt ist, ist bis zum heutigen Tage eine von der gesamten Wissenschaft anerkannte Erklärung für das Wesen und die Ursache der Passivität nicht gefunden. Eine Reihe von Theorien, die man kurz als Oxyd-, Wertigkeits- und Reaktionsgeschwindigkeitstheorie bezeichnen kann, kämpfen um die Herrschaft.

Der Name Passivität rührt von dem Baseler Professor Schönbein[1]) her, dessen Untersuchungen an geeigneter Stelle ausführlich gedacht werden soll.

Die passivierbaren Metalle unterscheiden sich von den nichtpassivierbaren dadurch, daß ihre Stellung in der Spannungsreihe keine

---

1) Poggendorffs Ann. **37**, 390; **38**, 444; **39**, 342, 1836; **41**, 53, 1837; **43**, 103, 1838.

wohldefinierte ist. Aus den Untersuchungen Hittorfs[1]) erhellt z. B., daß die elektromotorische Kraft der Kombination Chrom / Elektrolyt / Normalelektrode ohne Änderung des Elektrolyten, seiner Konzentration oder Temperatur unendlich viele Werte annehmen kann, die zwischen zwei Grenzwerten liegen. Während bei den nichtpassivierbaren Metallen der Potentialsprung lediglich eine Funktion der Zusammensammensetzung, der Konzentration und der Temperatur des Elektrolyten ist, ist bei den passivierbaren Metallen der Zustand der Oberfläche des Metalls von maßgebendem Einfluß.

Unter Zuhilfenahme der bekannten Nernstschen Vorstellung, daß die Metalle einen gewissen Lösungsdruck besitzen, d. h. mit einem gewissen Druck Ionen in den Elektrolyten hineinschicken, aus dem sich zusammen mit dem osmotischen Gegendruck, den die Ionen des Elektrolyten der Lösungstension des Metalls entgegensetzen, der Potentialsprung berechnen läßt, lassen sich der aktive und passive Zustand der Metalle folgendermaßen beschreiben: Der Zustand des Metalls, in dem sein Lösungsdruck am größten ist, ist sein aktiver, der, in dem er am kleinsten ist, sein passiver.

Behufs Erklärung dieses Verhaltens stellte Faraday[2]) die Hypothese auf, daß das betreffende Metall im passiven Zustand mit einer Oxydhaut bedeckt sei. Wird z. B. Eisen durch Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure passiviert, so sollte es sich mit einer Oxydhaut überziehen, die es vor weiterem Angriff beim Eintauchen in Säuren von geringerer Azidität schützt. Da diese Erklärung so naheliegend ist, so ist es nicht wunderbar, daß sie, des weiteren gestützt durch das Ansehen, das Faraday genoß, volle 50 Jahre und darüber unbestritten herrschte.

Selbst Hittorf nahm zu Beginn seiner Arbeiten über die Passivität die Hypothese als eine erwiesene Tatsache hin und schloß, weil die Passivität des Chroms nach seiner Ansicht durch eine Oxydhaut nicht erklärt werden konnte, daß bei Chrom und Eisen die passivierenden Ursachen verschiedene wären. Die große Ähnlichkeit, welche Chrom mit Eisen hinsichtlich der Annahme aktiver und passiver Potentiale zeigte, veranlaßte Hittorf darauf, auch dem passiven Eisen seine Aufmerksamkeit eingehender zuzuwenden. Seine Untersuchungen an Eisen ergaben, daß auch bei diesem Metall die Oxydtheorie nicht

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie **25**, 729, 1898; **30**, 481, 1899; **34**, 385, 1900.

2) Faraday, Experim. Researches II, p. 244 oder Philosoph. Mag. IX und X, 1837.

haltbar sei. Behufs Erklärung seiner Versuche stellte Hittorf keine neue Hypothese auf; er begnügte sich auf Grund seiner Untersuchungen an Chrom gelegentlich die Anschauung auszusprechen, daß die Passivität von einer zweiten allotropen Modifikation herrühre. An einer anderen Stelle spricht er die Vermutung aus, daß im passiven Zustand ein Zwangszustand der Moleküle vorliege.

Nachdem durch diese hervorragenden Untersuchungen Hittorfs der Glaube an die Unfehlbarkeit der Faradayschen Oxydtheorie ins Wanken geraten war, fanden die Passivitätserscheinungen wieder allgemeineres Interesse. In den letzten 10 Jahren folgte eine Arbeit der anderen. Die Herren Haber[1]), Krassa[2]), E. Müller[3]), Micheli[4]) und noch manche andere versuchen, die alte Faradaysche Theorie zu stützen. Die Herren Krüger und Finkelstein[5]) und W. J. Müller[6]) versuchen die von Hittorf nach seinen Untersuchungen für Chrom aufgestellte Wertigkeitstheorie auf die anderen passivierbaren Metalle auszudehnen.

Eine dritte Auffassung sprach zuerst Herr Le Blanc[7]) aus. Er erklärt die Passivität durch Reaktionsgeschwindigkeitsphänomene. Seine ganz allgemein gehaltene Theorie besagt: Die passiven Erscheinungen haben ihre Ursache in einer geringen Ionenbildungsgeschwindigkeit der Metalle. Auf der von Le Blanc gegebenen Grundlage arbeiteten die Herren C. Fredenhagen[8]), Muthmann und Frauenberger[9]), Sackur[10]) und Foerster[11]) weiter. Als erster gab C. Fredenhagen der Le Blancschen Theorie eine spezielle Fassung. Nach ihm liegt die Ursache der Passivitätserscheinungen in der geringen Reaktionsgeschwindigkeit des anodisch abgeschiedenen Sauerstoffs mit den passivierbaren Metallen und der hierdurch bedingten Ausbildung von Sauerstoffbeladungen. Die Ansicht der Herren Muthmann und Frauenberger weicht nicht weit von der von Fredenhagen ab.

---

1) Z. f. Elektrochemie **12**, 59, 1906.
2) Z. f. Elektrochemie **15**. Diss. Karlsruhe 1909.
3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 321, 1906.
4) Arch. sc. phys. nat. **10**, 122, 1900.
5) Z. f. phys. Chemie **39**, 102, 1902. Diss. Göttingen 1904.
6) Z. f. Elektrochemie **10**, 518, 1904.
7) Z. f. Elektrochemie **6**, 472, 1900.
8) Z. f. phys. Chemie **43**, 63, 1903 u. 1908.
9) Sitzungsbericht d. Kgl. Bayr. Akademie der Wissenschaften S. 34, 1904.
10) Z. f. Elektrochemie **10**, 841, 1904.
11) Abh. d. deutsch. Bunsenges. 1909.

Der einzige Unterschied besteht darin, daß Muthmann und Frauenberger die Passivität auf eine Metallsauerstofflegierung zurückführen, während Fredenhagen eine Sauerstoffbeladung annimmt.

Auch auf Reaktionsgeschwindigkeitsphänomene, aber in anderer Weise als Fredenhagen und Muthmann und Frauenberger, führt in neuester Zeit Herr F. Foerster[1]) die Passivitätserscheinungen zurück. Zur Kennzeichnung seiner Theorie entnehme ich seiner zusammenfassenden Darstellung einige Absätze: „Eisen ist (entsprechend auch vielen älteren Erfahrungen) stets aktiv, wenn es sich freiwillig mit Wasserstoff belädt oder zwangsweise damit beladen wird. Es wird versucht, von dieser Tatsache ausgehend, die Le Blancsche Theorie, daß die Passivität des Eisens auf einer sehr kleinen Geschwindigkeit des Vorgangs

$$Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2\Theta$$

beruht, durch die Annahme weiterzuführen, daß im Zustande der Aktivität des Eisens dieser Vorgang durch einen Katalysator beschleunigt wird, und daß mit Eisen legierter Wasserstoff dieser Katalysator ist. Es ergibt sich, daß diese Vorstellung, unter Umständen mit der Oxydhauttheorie vereinigt, fast alle bisher betreffs der Passivität und Aktivität bekannten Erscheinungen einheitlich zu überblicken gestattet."

Da die bislang veröffentlichten Arbeiten sich um die eingangs kurz angedeuteten drei Theorien als Grundpfeiler gruppieren, erscheint es am zweckmäßigsten, das ganze Gebiet unter Zugrundelegung dieser Theorien zu besprechen. Ich werde daher die Oxydtheorie, die Wertigkeitstheorie und die Reaktionsgeschwindigkeitstheorie in dieser Reihenfolge mit ihrem Für und Wider entwickeln; meine eigene, die eine Stütze findet in meinen experimentellen Untersuchungen, werde ich zum Schluß folgen lassen.

II. Die ältesten Arbeiten über die Passivität.

Die ersten Beobachtungen[2]) über den passiven Zustand veröffentlichte im Jahre 1790 der englische Naturforscher James Keir[3]).

Den Ausgangspunkt seiner Untersuchungen bildet die Einwirkung von frischem Silbernitrat, mit einem Überschuß von freier Salpeter-

1) a. a. O.

2) Da mir die Arbeiten von Keir, Wetzlar und Fechner nicht zugänglich waren, so zitiere ich nach Ostwald: Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre.

3) Philosoph. Trans. **80**, 359, 1790.

säure, auf Eisen mit frischer Oberfläche. Er schreibt: „Digerierte ich ein Stück reines Silber in reiner farbloser Salpetersäure, und goß ich, noch ehe die Sättigung vollendet war, einen Teil der Flüssigkeit in ein Weinglas auf reine und frischgeschabte Stücke von Eisendraht, so bemerkte ich einen plötzlichen und reichlichen Niederschlag von Silber. Der anfänglich schwarze Niederschlag nahm bald das Aussehen von Silber an und war im Durchmesser 5—6mal größer als das Stückchen Eisen, das er umgab. Die Wirkung der Säure auf das Eisen hielt eine Weile an, worauf sie aufhörte; das Silber löste sich wieder auf, die Flüssigkeit wurde klar und das Eisen lag ruhig und glänzend in der Flüssigkeit am Boden des Gefäßes, wo es mehrere Wochen lang liegen blieb, ohne daß es die mindeste Veränderung erlitt oder einen Niederschlag des Silbers bewirkte. Als die Silberauflösung vollkommen gesättigt war, wurde sie, wie schon Bergmann bemerkt hat, von Eisen nicht verändert."

Nach den Untersuchungen Keirs erstreckt sich die schützende Wirkung der Silberlösung auch auf beigemischte Salpetersäure bis zu einem gewissen Konzentrationsgrade. Wie sich herausstellte, handelte es sich um eine Veränderung des Eisens und nicht um eine Veränderung der Lösung; denn das in der Lösung liegende Eisen wurde auch von frischer Lösung nicht mehr angegriffen, während die alte Lösung gegen frisches Eisen wirksam war. Wurde das ruhige Eisen unter der Oberfläche gekratzt, so fand wieder die Reaktion statt. Die Veränderung des Eisens war also eine oberflächliche. Wurde in die Lösung, unter welcher das Eisen ruhig lag, ein frisches Stück Eisen gebracht, so fand nicht nur an diesem eine Fällung statt, sondern auch das ruhig gewesene Eisen wirkte wieder auf die Lösung.

Ebenso wie die Silberlösung fand Keir konzentrierte reine Salpetersäure wirksam.

Am Schluß seiner Arbeit verspricht Keir, in einer späteren Arbeit seine Meinung über die Ursache der ungewöhnlichen Erscheinungen zu sagen. Er hat indessen sein Versprechen nicht gehalten. Die Arbeit geriet gänzlich in Vergessenheit und wurde erst später wieder aufgefunden. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß erst im Jahre 1827, also 37 Jahre später, wieder eine Arbeit über den Gegenstand erschien und zwar von Dr. Gustav Wetzlar[1]), praktischem Arzt in Hanau, der dieselben Erscheinungen in etwas anderer Gestalt beobachtete. Der Hauptfortschritt seiner Arbeit gegen die von Keir besteht

1) Schweigers Journ. f. Phys. 1827.

darin, daß er auf die elektrochemischen Beziehungen hinweist, allerdings ohne genaue Potentialmessungen anzustellen. Dies holte Fechner[1]) nach. In einer neutralen offizinellen Silbernitratlösung fand er das Eisen gegen Silber zuerst positiv, dann wurde es schwach negativ und schließlich gleich Null. Bei einer zweiten sauer reagierenden Silbernitratlösung fand er das Eisen anfänglich auch positiv gegen das Silber, doch ging die Ablenkung bald in die entgegengesetzte negative über, und erhielt sich dauernd auf dieser Seite, wobei das Eisen völlig blank blieb.

Eine Erklärung für das abnorme Verhalten des Eisens vermochte auch Fechner nicht zu geben. Er betont, daß er eine solche vergeblich gesucht habe. Die Ausbildung einer festen Oberflächenschicht, mit deren Möglichkeit er anfänglich rechnete, glaubt er verwerfen zu müssen, weil das Eisen so vollkommen metallglänzend war, daß eine aufgelagerte Deckschicht irgendwelcher festen Substanz unmöglich erschien. Andere Erklärungsversuche, die er selbst durch das Experiment widerlegte, übergehe ich.

Nicht viel Neues enthält die Arbeit von J. F. Herschel[2]); es mag daher dieser Hinweis genügen.

III. Die Untersuchungen Schönbeins.

Das größte Verdienst um die Erforschung der Passivität hat sich unstreitbar Schönbein[3]) erworben. Obschon er nicht der erste war, der das abnorme elektrochemische Verhalten des Eisens beobachtete, entstanden seine Untersuchungen doch unabhängig von den früheren Bearbeitern. Von ihm rührt auch der Name Passivität her, den er zur Charakterisierung des veränderten Zustandes einführte, den Eisen in Salpeter- oder bei anodischer Polarisation in Sauerstoffsäuren im Gegensatz zu seinem gewöhnlichen „aktiven“ Zustand annimmt. Seine erste Arbeit erschien 1836.

Angeregt durch den Befund, daß Zinn beim Sieden in Salpetersäure von 1,5 spez. Gew., während 10 Minuten nicht im geringsten angegriffen wird, untersuchte er Eisen mit der gleichen Säure. Das Verhalten war ein noch weit rätselhafteres. Vollkommen rostfreie Feilspäne von gewöhnlichem Stabeisen, zweimal 24 Stunden mit Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, zeigten sich nicht im mindesten angegriffen, und selbst dann blieben besagte Feilspäne noch

1) Schweigers Journ. f. Phys. u. Chem. **53**, 141, 1828.

2) Ann. de chim. et de phys. **54**, 801; auch Poggendorffs Annalen **108**, 211.

3) a. a. O.

passiv, nachdem durch zugetropftes Wasser der Säure ein Verdünnungsgrad erteilt war, bei dem normalerweise frisches Eisen rasch angegriffen worden wäre. Eisenspäne über einer Weingeistflamme einige Sekunden erhitzt, werden weder von konzentrierter oder verdünnter Säure in der Kälte oder erhitzt angegriffen. Wird die beim Erhitzen gebildete Oxydulschicht durch Wasserstoff reduziert, so werden die Feilspäne wieder angegriffen. Das Oxydul schützt indessen nicht nur als Hülle, sondern auf anderweitige Weise das Eisen. Das erhellt aus dem Umstand, daß ein Eisenstab, an einem Ende in der Weingeistflamme erhitzt, durch seine ganze Länge passiv wird, auch dort, wo keine Oxydulschicht ihn bedeckt, freilich nur, wenn das angelaufene Ende zuerst in die Säure getaucht wird, die gemischt war aus 100 Teilen Säure von 1,5 und 30 Teilen Wasser. Der durch Erhitzen in der Weingeistflamme passiv gewordene Eisendraht kann seine Passivität beliebig vielen anderen Eisenstäben mitteilen, wenn er zuerst in die Säure getaucht wird und die Stäbe an ihm entlang ohne zu starke Reibung in die Säure geführt werden. Es genügt, daß ein geglühter und ein gewöhnlicher Eisenstab an ihrem einen Ende verbunden und dann das geglühte Ende zuerst in die Säure getaucht wird. Höchst bemerkenswert ist, daß auch jeder dieser gewissermaßen sekundär durch Berühren mit dem, durch Erhitzen primär passivierten Eisenstab, passiv gemachten Stäbe, seinerseits die Fähigkeit hat, durch Berühren wieder neue Stäbe passiv zu machen. Aber immer ist zu beachten, daß ein durch Glühen seines einen Endes oder durch Berühren mit einem passiven Draht passiv gewordener Stab nur dann durch seine ganze Ausdehnung indifferent gegen die Säure ist, wenn sein ursprünglich passiviertes Ende immer innerhalb der Säure sich befindet; überdies darf auch seine metallische Kontinuität durch nichts unterbrochen sein. Die eben geschilderten Erscheinungen treten bei einer Temperatur von 80^0 und darüber nicht mehr auf, und um so schwieriger, je mehr die Temperatur sich dieser Grenze nähert.

Bringt man an Stelle des durch Glühen seines einen Endes passivierten Eisendrahtes einen Platindraht, so werden die eben geschilderten Erscheinungen nicht geändert. Das Platin verhält sich also genau so, wie das passive Eisen oder umgekehrt, das passive Eisen stimmt in seinem Verhalten mit Platin überein. Die Edelmetalle, d. h. Platin und Gold, bedingen durch ihre Gegenwart in verdünnten Säuren die Passivität von mit ihnen verbundenen Eisenstäben. Die erforderliche Menge Edelmetall ist sehr gering. Ein kaum wahrnehmbares Partikelchen Gold vermag einen langen Eisenstab zu schützen.

Alle passiv gewordenen Drähte werden in siedender Säure oder bei einer Temperatur, die dem Siedepunkt naheliegt, wieder in aktive verwandelt. Es zeigt sich in der Leichtigkeit, mit der Drähte ihren passiven Zustand mit dem aktiven verwechseln, ein beträchtlicher Unterschied zwischen denen, welche während der Berührung mit Eisenoxydul, Platin oder Gold passiv sind, und denen, die dies nur durch Berührung mit einem andern passiven Draht geworden sind, also zwischen primär und sekundär passiven Drähten. Die primär passiven Drähte sind wesentlich beständiger in ihrer Passivität und sie verlieren dieselbe einzig in stark erhitzter Säure, während die sekundär passivierten sich durch eine Reihe verschiedener Mittel, z. B. durch Berühren mit einem aktiven Draht aktivieren lassen.

In einer zweiten Arbeit[1]) behandelt Schönbein das anodische und zum Teil auch kathodische Verhalten von Eisen in verschiedenen Sauerstoffsäuren. Er wurde zu diesen Experimenten bestimmt durch die Überlegung, daß das verschiedene Verhalten des Eisens gegen ein und dieselbe Salpetersäure in einem bestimmten elektrischen Zustand des Metalls offenbar seinen Grund haben müsse. Die Versuchsanordnung entnehme ich seiner Arbeit wörtlich: „Salpetersäure von 1,36 wurde bei gewöhnlicher Temperatur in den Kreis eines aus 15 voltaschen Elementen bestehenden Becherapparates gebracht, von dessen positivem Pol ein Eisen-, vom negativen Pol ein Platindraht in die Säure reichte. Schloß ich die Säule mit dem negativen Poldraht, so wurde der Eisendraht auf die gewöhnliche chemische Weise angegriffen. Schloß ich die Säule mit dem Eisendraht so, daß ich eines seiner Enden zuerst in die Salpetersäure tauchte und dann das andere Ende mit dem positiven Pole der Säule in Verbindung setzte, so trat die gleiche Erscheinung ein; schloß ich aber die Säule auf die umgekehrte Weise, d. h. so, daß ich das eine Ende des Eisendrahtes erst mit dem positiven Pol verband und nachher das zweite Ende in die Salpetersäure tauchen ließ, so wirkte diese durchaus nicht mehr auf das Eisen ein, und dasselbe besaß nun, auch nach seiner Abtrennung vom positiven Pol, alle die Eigenschaften, die diesem Metall die Berührung des durch Glühen gebildeten Oxyduls, oder des Goldes, oder des Platins erteilt."

In einer weiteren Arbeit[2]) behandelt Schönbein ausführlich die Einwirkung einer Säure von 1,35 spez. Gew. Er weist nach, daß Eisen in derselben passiv wird; berührt man es jetzt mit Messing oder

1) Poggendorffs Ann. **37**, 591, 1836.
2) Poggendorffs Ann. **38**, 444, 1836.

Kupfer, so wird es wieder aktiv. Die Tätigkeit findet jedoch stoßweise statt, d. h. der Eisendraht wird abwechselnd aktiv und passiv; dies geschieht anfänglich in Intervallen von 1 Sekunde, welche jedoch im Verlaufe der Aktion immer kürzer werden, bis endlich die rasche Wirkung eintritt. Dieser Übergang erklärt sich aus der infolge des chemischen Umsatzes hervorgerufenen Temperaturerhöhung.

Ähnliche Erscheinungen sind in neuester Zeit von W. Ostwald[1]) an Chrom beobachtet worden.

Wenngleich wenig klar, scheint Schönbein doch die Ursache der Passivität in einer Mitteilung und Entziehung der Affinität, also einer Veränderlichkeit in der innersten Tätigkeit der Atome zu suchen. Da seine Ansicht stets nur in breitem Rahmen angedeutet, ihm selbst hypothetisch erscheint, nehme ich davon Abstand, mich in Mutmaßungen darüber zu ergehen, was Schönbein mit dieser oder jener Bemerkung gemeint habe. Aus der Kritik, die er anderen Theorien angedeihen läßt, erhellt, daß er eine feste Oberflächenschicht als Erklärungsform unter keinen Umständen zuläßt. — Gelegentlich der Kritik der Oxydtheorie werde ich die Gründe, die ihn dazu veranlassen, besprechen.

IV. Die Oxydtheorie Faradays.

Die bislang besprochenen Arbeiten gehen zeitlich den Untersuchungen Faradays voraus. Sie wirkten ohne Frage mitbestimmend auf seine Theorie, denn seine eigenen Untersuchungen[2]) erschöpfen sich in der Wiederholung einiger Versuche Schönbeins. Wie ich im Eingang meiner Arbeit bereits kurz andeutete, besagt die Faradaysche Oxydtheorie: Beim Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure überzieht sich das Eisen mit einer dünnen, dem Auge nicht sichtbaren Oxydhaut, die das Eisen vor weiteren Angriffen von Säuren, auch geringerer Azidität schützt.

Faraday kam zu seiner Ansicht, weil:

1. alle bis dahin bekannten Passivierungsmethoden sich als Oxydationsprozesse deuten ließen,

2. ein mit Eisenoxyduloxyd bedecktes Eisen in Säuren unlöslich ist, und

3. weil passives Eisen durch bloßes Abschmirgeln aktiv wird, also durch eine bloße Oberflächenerneuerung.

Jeder unparteiische Beurteiler wird zugeben, daß die Gründe,

1) Zeitsch. f. phys. Chem. **35**, 1901.

2) Experim. Researches II, S. 244.

welche Faraday zugunsten seiner Theorie anführt, wenig beweiskräftig sind. Eine Gasbeladungstheorie hätte er mit genau so gutem Recht aus diesen Argumenten ableiten können, und er hätte noch die Schwierigkeit vermieden, die darin liegt, daß die Oxydhaut unsichtbar sein muß. Der einzige, der außer Schönbein ihre Schwäche erkannte, war Faraday selbst. Er drückte sich bei weitem vorsichtiger über die Ursache der Passivität aus, als von seinen Anhängern beachtet wurde. In den Experimental Researches heißt es Bd. **2**, 244:

'The iron is in fact, as if it had no attraction for oxygen and therefore could not act on the electrolyte present, and consequently could produce no current. My strong impression is that the surface of the iron is oxidized or that the superficial particles of the metal are in such relation to the oxygen of the electrolyte, as to be equivalent to an oxidation, and that thus having their affinity for oxygen satisfied and not being dissolved by the acid under the circumstances there is no removal of the metallic surface, no reiteration of the attraction of successive particles of the iron on the elements of the successive portions of the electrolyte, and therefore not those successive chemical actions by which the electric current can be continued.'

Auf die Einwendung seines Baseler Freundes Schönbein, daß beim passiven Eisen sich auch nicht die gelindeste Spur einer Oxydhaut nachweisen oder erkennen ließe, antwortete er, daß er im Augenblicke eine bessere Erklärung nicht finden könne. Er wolle nicht behaupten, daß irgendeines der bekannten Oxyde des Eisens die Ursache der Passivität sei. Es scheine der passive Zustand der eines sehr feinen Gleichgewichts zu sein, wofür auch das Pulsieren unter gewissen Umstanden spricht.

Eine Reihe von Arbeiten, die nun folgen, bis zu Hittorfs grundlegenden und geistreichen Untersuchungen, glaube ich übergehen zu können, da sie unter der Zwangsvorstellung der Faradayschen Theorie, vielleicht mit Ausnahme der Arbeiten von Joule und Berzelius, wenig Neues bringen. Zum größten Teil sind sie im zweiten Band von Wiedemanns Lehre von der Elektrizität besprochen, also leicht zugänglich. Dagegen müssen eine Reihe von neueren Arbeiten die ebenfalls die Passivität auf eine Oxydhaut zurückführen, schon weil sie umfangreiches Material und eingehende Gründe zugunsten der Theorie bringen, besprochen werden.

Die erste Arbeit, die hier in Betracht kommt, erschien 1900 in den Arch. des scienc. de phys. et nat. von Herrn Micheli.

Durch eine Überschlagsrechnung zeigt Micheli, daß, falls die

Passivitätserscheinungen beim Eisen und Chrom von der Bildung einer Haut eines fremden Stoffes (Oxyd o. dgl.) abhängen, die Anwesenheit dieser Schicht sich durch die Änderung der optischen Reflexionskonstanten zeigen muß. Die Messungen der beiden maßgebenden Winkel (bei Drude, Wied. Ann. **39**, 481, 1890 ist ihre Bedeutung einzusehen), ergaben für aktives Eisen

$$\varphi = 74^0\,42',$$
$$\psi = 27^0\,50'$$

und für passives Eisen

$$\varphi = 69^0\,20',$$
$$\psi = 28^0\,54';$$

aus diesen Werten läßt sich berechnen, daß das passive Eisen von einer Oberflächenschicht von $^1/_{30}$ der Wellenlänge bedeckt ist.

Für Chrom lieferten die Untersuchungen Michelis ein anderes Resultat. Entsprechende Messungen wie an Eisen an einem Chromspiegel vorgenommen, dessen aktiver und passiver Zustand durch Messung der elektromotorischen Kraft festgestellt wurde, lieferten für beide Zustände die gleichen Reflexionskonstanten, so daß für Chrom die Annahme einer festen Deckschicht als Ursache der Passivität unzulässig erscheint. Will man auf Grund des Befundes Michelis für Eisen die Deckschicht als Ursache des passiven Zustandes annehmen, so ergibt sich die unwahrscheinliche Folgerung, daß wir bei Eisen und Chrom verschiedene passivierende Ursachen haben. Aus den Messungen über die optischen Konstanten geht mit Sicherheit hervor, daß sich auf dem von Micheli untersuchten passiven Eisen eine von reinem Eisen abweichende Oberflächenschicht durch das Passivierungsmittel gebildet hat. Aber es fehlt der Beweis, daß diese Schicht die Ursache der Passivität ist; sie kann sich durch einen der Passivierung parallel laufenden Prozeß gebildet haben und somit mit der Passivität nichts zu tun haben. Zugunsten dieser Auffassung spricht, daß sich bei Chrom keine Oberflächenschicht gebildet hat, zugunsten sprechen ferner die Versuche von Müller und Koenigsberger[1]), die trotz der Feinheit ihrer Messungsmethode für aktives und passives Eisen die gleichen Reflexionskonstanten bei vielen Messungen fanden. Ihre Arbeiten werden an späterer Stelle noch Erwähnung finden, hier genüge der Hinweis.

Die Arbeit Michelis erbringt also den Beweis für das Vorhandensein einer Oxydhaut als die Ursache der Passivität der Metalle nicht.

---

1) Physikal. Zeitschr. **5**, 413 u. 797, 1904; **6**, 847, 1905; **7**, 796, 1906; Z. f. Elektrochem. **13**, 659, 1907.

Die Untersuchungen Michelis wurden von Herrn Bernoulli[1]) aufgenommen. Herr Bernoulli macht Chrom zum Gegenstand seiner Untersuchungen. Er bemüht sich, die Unwahrscheinlichkeit der von Hittorf für möglich gehaltenen Wertigkeitstheorie darzutun und gleichzeitig die Faradaysche Oxydtheorie zu stützen.

Durch Kochen von Chrom in möglichst indifferenten Flüssigkeiten mit verschiedenen Siedepunkten, erbringt er den Nachweis, daß entgegen den Folgerungen aus der Wertigkeitstheorie die Potentialänderung der Energiezufuhr nicht proportional ist.

Als siedende Flüssigkeiten benutzte Bernoulli hierbei Benzol und seine Homologen, sowie Naphthalin und Anthrazen. Den verschiedenen Grad des aktivierenden Einflusses dieser Kohlenwasserstoffe erklärt Bernoulli dann mit dem verschiedenen Grade ihrer Oxydierbarkeit. Bernoulli erwähnt dann noch die aktivierende Wirkung verschiedener anderer Agenzien. Das Gemeinsame ist, daß sie alle Reduktionsmittel sind, d. h. alle Wasserstoff frei entwickeln können.

Die optischen Untersuchungen Bernoullis ergeben, daß beim Passivieren in Chinon und Luft der Haupteinfallswinkel sich ändert; beim Passivieren in Salpetersäure hingegen bleibt der Haupteinfallswinkel unverändert, es änderte sich jedoch der Hauptazimut.

Beim Passivieren in Salpetersäure nimmt Bernoulli eine Schicht von Stickstoffdioxyd als Ursache der Passivität an. Dafür spricht, daß

1. der Haupteinfallswinkel konstant geblieben ist im Gegensatz zum Passivieren in Chinon und Luft;

2. daß eine so hohe negative Potentialdifferenz beim Passivieren in Salpetersäure auftreten kann.

In dem nächsten Abschnitt sucht Bernoulli das „Experimentum crucis“ Hittorfs zu entkräften.

Als „Experimentum crucis“ bezeichnet Hittorf folgenden Versuch: Chrom wird zur Kathode eines stärkeren Stromes in einer Lösung von HJ gemacht, so daß es HJ langsam zersetzt, als CrJ_2 sich löst und feine Wasserstoffbläschen von seiner Oberfläche aufsteigen läßt. Wird nun durch Änderung der Stromrichtung Chrom zur Anode gemacht, so hören die eben beschriebenen Vorgänge plötzlich auf: am Chrom erscheint freies Jod und fällt in dunklen Schlieren herab. Das Chrom vermag also nicht mehr das Jod zu binden und ist inaktiv geworden. Da die Lösung von HJ ganz frei von Luftsauerstoff ist, muß die Passivierung ohne Mitwirkung von Sauerstoff erfolgt sein, wenn

1) Diss. München 1903.

nicht Jod in der Lage ist, Wasser zu zersetzen. Bernoulli erbringt nun zwar den Nachweis, daß Jod Wasser zu zersetzen vermag, doch lehren seine Versuche, daß die Zersetzung eine sehr geringe ist; sie entkräftet also das „Experimentum crucis“ nicht, denn hier würden nach Bernoullis Ansicht große Sauerstoffmengen augenblicklich entstehen müssen.

Der nächste Absatz der Bernoullischen Arbeit bringt einen Versuch, die Erscheinungen an Chrom nach der Faradayschen Theorie zu deuten. Im passiven Zustand soll eine Schicht von Chromichromat als Deckschicht vorhanden sein. Durch den Nachweis, daß Chromichromat fast unlöslich unter Bedingungen, bei denen Chrom passiv ist, sucht Bernoulli eine Stütze für seine Annahme zu bringen. Chromichromat ist in Säuren und in kalter Alkalichloridlösung unlöslich, in heißer dagegen löslich. Dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie Chromichromat zeigt das passive metallische Chrom.

Schon die Annahme, daß nicht ein und dieselbe Ursache in allen Fällen die Passivierung hervorruft (Stickstoffdioxyd beim Passivieren mit Salpetersäure, eine Schicht Chromichromat beim Passivieren von Chrom usw.), macht seine Theorie außerordentlich verwickelt.

Seinen Ausführungen ist ferner entgegenzuhalten, daß Chrom gerade dann am unlöslichsten ist, wenn die Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit der hypothetischen Chromichromatschicht am geringsten ist. Bei anodischer Polarisation von Chrom in Jodwasserstoffsäure nämlich, geht Chrom allein nicht in Lösung, freies Jod fällt von der Oberfläche herab. Selbst wenn das Jod in dem Augenblick, in dem der Übergang aus dem einen in den anderen Zustand erfolgt, eine ganz geringe Zersetzung des Wassers bewirken sollte, eine Annahme, die ganz außerordentlich unwahrscheinlich ist, so würde doch keinesfalls eine Sauerstoffmenge frei, die ausreichend wäre, die gesamte Oberfläche des Chroms in dem Augenblick zu Chromichromat zu oxydieren. Eine Chromichromatschicht kann hier die Ursache der Passivität nicht sein.

Ich glaube Bernoulli den Vorwurf nicht ersparen zu können, daß er allzu bereitwillig Hypothesen aufstellte, und daß seine Meinung eine zu stark vorgefaßte war. Das beweisen deutlich die Folgerungen, die er aus seinen optischen Untersuchungen zieht. Tatsache ist, daß er aus seinen gesamten optischen Untersuchungen keinen eindeutigen Schluß zu ziehen berechtigt war. — Selbst dann, wenn man seine Hypothese bis zu dem Punkte als berechtigt anerkennt, daß die Änderung des Einfallswinkels nach dem Passivieren mit Chinon und Luft, die Folge einer Chromichromatschicht sei, bleibt Bernoulli noch den Beweis schuldig,

daß diese Schicht die Ursache der Passivität und nicht eine nebensächliche Erscheinung ist. Diesen Beweis hat Bernoulli nicht erbracht, bis dahin muß man seine Theorie als Hypothese ad hoc bezeichnen.

Des weiteren versucht Herr Ruer[1]) die Oxydtheorie zu stützen. Recht eingehend untersucht er die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselstrom. Unter Einwirkung von reinem Wechselstrom findet wohl eine Auflockerung der Oberfläche statt, aber das Platin erleidet keinen Gewichtsverlust, d. h. durch reinen Wechselstrom wird keine Auflösung des Platins erzielt.

Eine Auflösung findet hingegen statt, sobald Oxydationsmittel in der Säure anwesend sind. Dieselbe Wirkung läßt sich durch anodische Polarisation mittels Gleichstrom erzielen.

Salpetersäure, die gleichzeitig als Elektrolyt und Oxydationsmittel diente, löste unter Einfluß von Wechselstrom Platin auf. Der Angriff ist bei einer bestimmten mittleren Konzentration der Säure am stärksten. In Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. findet selbst bei hohen Wechselstromdichten keine Auflockerung statt, trotzdem der Angriff ein geringer ist.

In konzentrierter verdünnter Säure erniedrigt der Wechselstrom das Oxydationspotential. Aus einer Analogie zwischen dem Verhalten von Platin und Blei in Schwefelsäure bei gleichzeitiger Einwirkung von Gleichstrom und Wechselstrom und dem beim Blei sehr durchsichtigen Reaktionsmechanismus stellt Ruer die Hypothese auf, daß Gleichstrom auf Platinanoden in Schwefelsäure und den sich analog verhaltenden Elektrolyten ebenfalls die Bildung einer Superoxydschicht bewirkt. Die Superoxydschicht muß durch elektrolytischen Wasserstoff zuerst zu einem niederen, durch den betreffenden Elektrolyten angreifbaren Platinoxyd und weiterhin zu metallischem Platin reduziert werden. Die Superoxydschicht muß von großer Feinheit sein und so unlöslich in Schwefelsäure, daß selbst durch Potentialmessungen ihre Anwesenheit nicht festgestellt werden kann. Die Auflockerung des Platins durch Wechselstrom würde die Folge einer dauernden Oxydation und Reduktion sein.

Durch den Befund, daß in konzentrierter Salpetersäure der Angriff auf Platin nur schwach, während in verdünnter Säure eine starke Auflösung stattfindet, wird die Aufmerksamkeit des Herrn Ruer auf die Passivitätserscheinungen gelenkt.

1) Z. f. phys. Chemie 44, 81, 1903.

Eisen in Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. passiviert und löst sich, mit Wechselstrom behandelt, analog dem Platin auf. Herr Ruer macht damit wahrscheinlich, daß sich passives Eisen verhält wie ein Edelmetall, d. h. wie Platin. Zugestanden, er könne den Auflösungsvorgang von Platin und passivem Eisen in Parallele setzen, was noch keineswegs bewiesen ist, so bleibt er doch noch den Beweis für die Richtigkeit seiner Hypothese über die Auflösung des Platins durch Wechselstrom schuldig. Bis zu diesem Beweise versucht er nur eine Hypothese durch eine andere wahrscheinlich zu machen.

In einer zweiten Arbeit[1]) erbringt Herr Ruer den Nachweis, daß die anodische Komponente des Wechselstroms durch ein geeignetes Oxydationsmittel, die kathodische durch ein geeignetes Reduktionsmittel ersetzt werden kann, zum Zwecke der Auflösung des Platins. „Damit ist bewiesen, daß die Wirkung des Wechselstroms auf Platin in Schwefelsäure äquivalent ist einer abwechselnden Oxydation und Reduktion.“ Analog soll die Passivierung und Aktivierung ebenfalls in einer Oxydation und Reduktion bestehen.

Das Zwingende dieser Beweisführung vermag ich nicht anzuerkennen. Herr Ruer beweist nur, daß sich passives Eisen wie ein Edelmetall verhält, ein Ergebnis, zu dem bereits Schönbein und andere gelangt sind, er bleibt aber den Beweis schuldig, daß die Oxydhaut die Ursache der Passivität ist. Er hat auch durch nichts versucht, die schwerwiegenden Gründe, die gegen die Oxydtheorie vorgebracht worden sind, zu widerlegen. Weil die Arbeit abliegt und die Passivität nur als Nebensache behandelt wurde, so erübrigen sich weitere Einwendungen [2]).

Des weiteren spricht sich Herr Haber[3]) sehr energisch zugunsten der Oxydtheorie aus. In Gemeinschaft mit Herrn Bruner untersuchte er das Kohleelement — Eisen und Kohle in Natronschmelze —, das vordem von Liebenow und Strasser eingehend studiert worden ist. Diese fanden, daß Eisen in geschmolzenem Ätzalkali zunächst sehr unedel ist, und unter Wasserstoffentwicklung angegriffen wird. Nach längerer Behandlung bei steigender Temperatur wird es passiv, indem es um 1,12 Volt im Potential heraufsteigt. Sie geben an, daß die Schmelze, welche anfangs grünlich ist, dabei braun wird und vermuten

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 681, 1905.

2) Verweisen möchte ich auf eine Arbeit von Le Blanc, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 705, in welcher er auf das ungleiche Verhalten von „edlem“ und „normalem“ Kupfer gegen Wechselströme hinweist.

3) Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 1910.

in ihr ein hochoxydiertes Eisenderivat (FeO_y), von welchem sie nur ermittelt haben, daß es durch reduzierende Gase, wie durch kathodische Polarisation in eine niedere Oxydstufe (FeO_x) übergeht, aus der es durch Luftsauerstoff wieder hergestellt wird. Im Gegensatz zum Eisen war die Kohle stets aktiv und zeigte ein unbeständiges Potential.

Den stromliefernden Vorgang erklärt nach Liebenow und Strasser zwanglos die Formel:

$$FeO_y + \frac{x}{2} C + x NaOH \rightleftarrows FeO_{(y-x)} + \frac{x}{2} Na_2CO_3 + \frac{x}{2} H_2O.$$

Nach Untersuchungen von Haber über die Eisenoxydationsstufen in Alkali ist es klar, daß unter FeO_y nur Fe_2O_3, unter $FeO_{(y-x)}$ nur FeO verstanden werden könnte, denn von sauerstoffreicheren Verbindungen als Fe_2O_3 hat sich bislang nur Ferrat erweisen lassen, das nicht in Frage kommt. Seine höchst intensive rote Farbe würde der Beobachtung nicht entgangen sein, und sein freiwilliges Auftreten kann bei der erwiesenen großen Zersetzlichkeit in konzentriertem heißem Alkali auch hier unter nahe gleichen Bedingungen nicht erwartet werden. Dagegen könnte die erst grüne, später braune Färbung wohl mit einem anfänglichen Oxydul-, späteren Oxydgehalt der Schmelze erklärt werden.

Damit würde die frühere Gleichung die Form annehmen:

$$2 Fe_2O_3 + C + 2 NaOH \rightleftarrows 4 FeO + CO_3Na_2 + H_2O.$$

Die Elektrodenvorgänge einzeln würden dann lauten:

$$4 Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4 \oplus \rightleftarrows 4 Fe^{\cdot\cdot}$$

$$(C + 4 \oplus \rightleftarrows C^{\cdot\cdot\cdot\cdot}).$$

Diese Auffassung glaubt Haber nicht akzeptieren zu können, da er eine reversible Karbonatbildung aus der Kohle auf elektrochemischem Wege nicht als wahrscheinlich erachtet. Haber stellt zunächst fest, daß der grünfärbende Stoff nicht eine Verbindung des Eisens, sondern mangansaures Natron, dessen Anwesenheit sich nicht ausschließen ließ, ist.

Haber weist nun nach, daß die Ursache des edlen Verhaltens des Eisens in der Schmelze an einer besonderen Eisenoxydationsstufe nicht liegt, daß aber auch eine Spur Manganat nicht ausreichend ist, um sofort das hohe Potential zu schaffen. Sonst würde man das unedle Verhalten gar nicht beobachten, wenn man ein grünliches, also schwach manganhaltiges Ätzalkali im Stahltiegel einschmilzt. Wurde aber der Eisentiegel durch eine Salpeterschmelze mit einer durch Salzsäure unlöslichen, oxydischen Schicht versehen, so stellte sich in der Natronschmelze sofort das edle Potential ein, wenn deutlich nachweisbare

Mengen Mangans vorhanden sind. Sonst ist das Potential auch wohl ein ziemlich edles, aber unbeständiges. „Sonach," schreibt Haber, „gehört zum edlen Zustand zweierlei: die schützende oxydische Decke und die Anwesenheit nachweisbarer Mengen Manganat." Dieses durch eine Schutzschicht bedeckte Eisen ist in manganhaltiger Schmelze eine Sauerstoffelektrode. Den Nachweis liefert eine Analogie mit Platin.

Der Befund Habers erscheint mir keineswegs als hinlänglicher Beweis für die Folgerung, daß die passiven Metalle mit Oxydhäuten bedeckt seien. Auch der Beweis, daß wir ein passives Eisen in Natronschmelze vor uns haben, ist meiner Ansicht nach nicht erbracht. Durch den Überzug des Eisens mit einer, nach ihrer Zusammensetzung nicht untersuchten Schicht, die das Anfangsmetall verdeckt, selbst unangreifbar durch verdünnte Salpetersäure und Salzsäure, als Sauerstoffelektrode wirkt, ist naturgemäß eine Potentialänderung bedingt. Wir messen das Potential einer Sauerstoffelektrode, das naturgemäß edler ist, als das einer in Auflösung befindlichen also Wasserstoff entwickelnden Eisenelektrode. Haber und Bruner haben künstlich eine polarisierbare Elektrode hergestellt. Die notwendige Gegenwart von Manganat macht die Vorstellung nur noch schwieriger und stärkt die Oxydtheorie auch nicht.

Haber ist noch bei einer weiteren Arbeit[1]) beteiligt, die er zusammen mit Herrn Goldschmidt ausgeführt hat, und durch die er ebenfalls und auch wohl mit mehr Glück für die Oxydtheorie eintritt. Die Arbeit ist betitelt: „Der anodische Angriff des Eisens durch vagabundierende Ströme im Erdreich und die Passivität des Eisens".

Aus der Tatsache, daß Eisen, welches in alkalischen Lösungen durch anodische Polarisation passiviert ist und seine metallische Oberfläche behalten hat, sich auf Zusatz von Halogenionen mit abrollenden Schichten von Hydroxydul bedeckt, schließen sie, daß das passive Eisen von einer Oxydhaut bedeckt ist, und daß diese die Ursache der Passivität ist. Im Gegensatz zu früheren Autoren soll dieselbe aber keine dichte zusammenhängende Struktur haben, sondern von Poren durchsetzt sein, derart, daß sie das unter ihr liegende Metall nicht vollkommen schützt.

Gegen diese Arbeit von Haber und Goldschmidt oder richtiger gegen ihre Folgerungen wandte sich Fredenhagen[2]). Er weist darauf hin, daß auf Zusatz der Halogene in sauren Lösungen keine Oxyd-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 59, 1906.
2) Zeitschr. f. phys. Chemie **63**, 1, 1908.

bildung, sondern eine glatte Auflösung der Metalle erfolgt. Es sei zwar möglich, daß in alkalischen Lösungen die passiven Metalle mit ihren Oxyden bzw. Hydroxyden bedeckt sind, aber diese Versuche berechtigen keineswegs zu dem Schluß, daß die Oxydschichten die Ursache des passiven Verhaltens der Metalle sind.

„Da nämlich auch die passivierten Metalle langsam von dem Elektrolyten angegriffen werden, so müssen sie sich in allen Lösungen, mit denen sie Niederschläge geben, bei längerer Versuchsdauer mit diesen Niederschlägen bedecken. Diese Niederschlagshäutchen brauchen somit keineswegs die Ursache der Passivität zu sein. Wollte man jedoch diese Annahme machen, so müßte man, da die Niederschlagsbildungen in sauren Lösungen ausbleiben, auch folgerichtig zu dem Schlusse kommen, daß die Passivität in sauren Lösungen eine andere Ursache habe, als in alkalischen.

Das Vorhandensein verschiedener Passivitätsursachen in sauren und in alkalischen Lösungen aber ist äußerst unwahrscheinlich und wohl kaum den Tatsachen entsprechend, da die passiven Metalle keinerlei nachweisbare Störung ihres passiven Zustandes erleiden, wenn man etwa eine saure Lösung alkalisch oder eine alkalische sauer macht, obwohl in letzterem Falle etwa gebildete sichtbare Mengen von Hydroxyden aufgelöst werden. Die Herren Haber und Goldschmidt sind auf diese Frage in der erwähnten Arbeit nicht näher eingegangen, so daß sich weder erkennen läßt, welche Gründe sie zu ihrem besonderen Schlusse veranlaßt haben, noch ob sie auf Grund der von ihnen angeführten und oben erwähnten Versuche zur Annahme der Oxydtheorie kommen zu können glauben, ohne zugleich die unwahrscheinliche Annahme einer für alkalische und saure Lösungen verschiedenen Passivitätsursache machen zu müssen.“

Durch die Untersuchungen der Herren W. J. Müller und Koenigsberger[1]), die das Reflexionsvermögen von Eisen in alkalischen Lösungen im aktiven und passiven Zustand untersucht haben, wird selbst in alkalischen Lösungen die Erklärung der Passivität durch eine Oxydhaut unmöglich gemacht. Ihre sehr fein ausgearbeitete Methode erlaubte Schichten von molekularer Dicke (0,8 $\mu\mu$) noch deutlich festzustellen. Zwei abgeschliffene Eisenplatten, in den verschiedensten alkalischen Elektrolyten anodisch bis zu Null Volt und starker Sauerstoffentwicklung, kathodisch bis 2,5 Volt und starker Wasserstoffentwicklung polarisiert, zeigten keine Änderung des Reflexionsvermögens. Der von

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 659, 1907.

Haber und Goldschmidt erhobene Einwand, daß in beiden Fällen eine oxydierte Oberfläche untersucht worden sei, kann nicht aufrecht erhalten werden. Die Polarisationspotentiale zeigen mit Bestimmtheit, daß das Eisen sich in passivem bzw. aktivem Zustand befindet, beträgt doch die anodische bzw. kathodische Polarisation, d. h. die Potentialdifferenz gegen den Ruhezustand rund jeweils über 1 Volt. Auch wurde die kathodische Polarisation hinlänglich lange fortgesetzt, daß sie eine etwa anwesende Oxydschicht hätte reduzieren müssen. Durch die Einwände und Untersuchungen dieser beiden Forscher dürfte somit hinlänglich bewiesen sein, daß die Untersuchungen von Haber und Goldschmidt Beweise für die Oxydtheorie nicht bringen.

Nach eingehenden Untersuchungen kommen auch die Herren E. Müller und F. Spitzer[1]) zu der Ansicht, daß die Passivität durch Oxydhäute bedingt sein müsse. Sie argumentieren wie folgt: „Man kann bei länger andauernder anodischer Polarisation in alkalischen Lösungen bis zur Sauerstoffentwicklung bei konstanter Stromdichte (bzw. nahe zu konstantem Anodenpotential) leicht beobachten, daß sich die passiven Metalle deutlich sichtbar mit ihren Oxyden überziehen. Das Bildungspotential der Oxyde ist mithin von allem Anfang an überschritten, und da man nicht annehmen kann, daß unter den vollständig gleichbleibenden Bedingungen plötzlich durch irgendeinen Umstand Oxyd in sichtbarer Menge gebildet wird, so ist man zu dem Schluß gezwungen, daß das Oxyd schon bei einer auch noch so kurzen Polarisation sich bildet und bei andauernder Elektrolyse von unsichtbaren zu sichtbaren Mengen anwächst." Sie bringen selbst den Einwand, es sei möglich, daß die Oxydbildung nur ein nebensächlicher Vorgang und daß irgendeine andere Veränderung des Grundmetalls seine Passivität bedinge. Sie glauben diesen Einwand nicht a priori abweisen zu können, weil man in diesem Falle stets bei der anodischen Polarisation Oxyd und Metall beieinander hat. Um dieser Schwierigkeit zu entgehen, überziehen sie ein edles Metall (Platin) mit den Oxyden der in Rede stehenden unedlen passivierbaren Metalle.

„Erhält das Platin durch solchen Oxydbelag gänzlich andere Eigenschaften, und zwar solche, welche jene unedlen Metalle im passiven Zustand im Gegensatz zum reinen Platin zeigen, so muß man schließen, daß auch die passivierbaren Metalle diese Eigenschaft durch einen Oxydüberzug erhalten. Denn bei dem mit den Oxyden überzogenen Platin kann für diese veränderten Eigenschaften unter keinen

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 50, 321, 1906.

Umständen etwas anderes verantwortlich gemacht werden, als das Oxyd; insonderheit nicht das Metall des Oxydes, da dieses gar nicht gegenwärtig ist.“

Von dieser Überlegung ausgehend überzogen sie Platinelektroden mit den Oxyden von Kobalt, Nickel und Eisen. — Sie kommen zu dem Ergebnis, daß es möglich ist, „Platin durch Überziehen mit den Oxyden des Kobalts, Eisens und Nickels derart zu verändern, daß es bei der anodischen Polarisation in Natronlauge ein analoges Verhalten zeigt, wie die Metalle Kobalt, Nickel und Eisen unter den gleichen Bedingungen (sie sind dann passiv).“ Einen besonderen Wert legen sie auf die Tatsache, daß Platin in Ferritartratlösung polarisiert, sein Potential ändert, ohne mit einer sichtbaren Oxydschicht bedeckt zu sein.

Da also Platin auf diese Weise behandelt sein Potential ändert, was sich zweifellos nur auf eine nicht sichtbare Oxydation zurückführen läßt, so schließen E. Müller und Spitzer, daß auch beim Passivieren das Eisen sich mit einer Oxydschicht bedeckt, die aber so fein ist, daß man sie nicht wahrnehmen kann.

Die Herren W. J. Müller und Koenigsberger[1]) beweisen, daß ein Teil ihrer Folgerungen zu Unrecht besteht und daß man mit ihrem Befund Material gegen die Oxydtheorie gewinnt. Sie elektrolysierten mit einem Spiegel aus Platiniridium genau nach den Vorschriften von E. Müller eine Ferritartratlösung. Dabei zeigte sich, daß nach einer halben Minute nach Stromschluß eine sicher konstatierbare Verschlechterung des Reflexionsvermögens eintrat. Es bildete sich also tatsächlich eine Schicht. Damit ist nachgewiesen, daß die von Herrn E. Müller vermutete Oxyd- bzw. Hydroxydschicht sich schon im Anfang der Elektrolyse bildet, daß ferner solche Schichten gerade durch die Koenigsberger-Müllersche Methode sicher festgestellt werden können, selbst dann, wenn sie, wie das bei dem Versuche von E. Müller der Fall war, mit bloßem Auge nicht festgestellt werden können.

Da sie nun zwischen passivem und aktivem Eisen niemals eine Änderung gesehen haben, eine solche aber hier sicher festgestellt haben, sprechen die Versuche von Herrn E. Müller gegen und nicht für die Oxydtheorie der Passivität.

Zu bemängeln ist auch an der Arbeit von Müller und Spitzer wieder, daß lediglich auf Grund von Untersuchungen in Lösungen

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 662, 1907.

von Alkalien eine Erklärung der Passivität versucht wird, ohne daß dem Verhalten der passivierbaren Metalle in sauren Lösungen Rechnung getragen wird.

Nimmt man die Unmöglichkeit der Erklärung der Passivität in sauren Lösungen durch eine Oxydschicht hinzu, die auch weder von Haber noch von E. Müller bestritten wird, so dürfte einleuchten, daß auch diese Arbeit den Nachweis einer oxydischen Decke als Ursache des passiven Zustandes nicht erbracht hat.

Nicht scharf definiert ist der Standpunkt des Herrn Heathcote[1]), obschon auch er nach seiner Berufung auf Micheli unter die Anhänger der Oxydtheorie gezählt werden kann.

Dadurch, daß in Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. passiviertes Eisen durch Schwenken von der anhaftenden Säure befreit und in ein Vakuum gebracht, hier seine Passivität beibehält, bringt er entgegen der Feststellung Hittorfs den Beweis, daß die Passivität nicht von selbst verschwindet, sondern so lange bestehen bleibt, als äußere aktivierende Einflüsse nicht ihr Verschwinden verursachen. Er folgert aus dem Versuch, daß die Passivität des Eisens auf den Einschluß einer Flüssigkeit oder eines Gases nicht zurückgeführt werden kann. „Die Phase muß fest sein, d. h. wenn die Änderung in der Bildung einer neuen Phase besteht.“

Ich werde an späterer Stelle die Arbeit wieder heranziehen.

Mit aller Entschiedenheit kämpft wieder für die Oxydtheorie der Karlsruher P. Krassa[2]), der teils mit Haber zusammen, teils allein seine Untersuchungen veröffentlicht hat. Auch Krassa behandelt nur das Eisen in alkalischer Lösung. Er findet, daß die Passivität erst eintritt, nachdem sich auf dem Eisen eine deutlich ausgeprägte Oxydhaut gebildet hat, sobald nicht eine sehr hohe Stromdichte angewandt wird. Bei großer Stromdichte dagegen tritt die Passivierung momentan, d. h. ohne daß eine Oxydhaut wahrzunehmen ist, auf.

Seine Anschauung definiert er folgendermaßen: „Ich sehe mit Haber und Goldschmidt die Ursache der Passivität des Eisens in alkalischer Lösung in der Bildung einer das Eisen bedeckenden Oxydschicht, und führe als Stütze an die Tatsache, daß die sichtbare Bildung dieser Schicht in kochender starker Alkalilauge dem Passivwerden vorangeht. Bei Erhöhung der Stromdichte läßt sich aber auch hier genau wie in kalter, verdünnter Lauge momentane Passivierung erzielen, und bei richtiger Regulierung der Stromdichte kann man leicht

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **37**, 368, 1901.

2) Diss. Karlsruhe 1909. Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 1909.

den kontinuierlichen Übergang von der einen Art der Passivierung zu der anderen erreichen, bei welcher keine sichtbare Veränderung der Oberfläche eintritt. Es erscheint somit willkürlich, das Eintreten der Passivität in diesen beiden Fällen verschiedenen Ursachen zuzuschreiben.“

In der richtigen Erkenntnis, daß er, um seiner Anschauung Anhänger zu verschaffen, die Untersuchungen von Müller und Koenigsberger[1]) widerlegen müsse, macht Krassa dann Einwendungen gegen deren Untersuchungen. Die bequemste ist entschieden die, daß er die Berechtigung der Heranziehung optischer Untersuchungen bestreitet. Zu zweit berechnet er an der Hand der Drudeschen Theorie, daß bei einer Schichtdicke von $^1/_{100}\ \lambda$ (λ = Wellenlänge des Lichtes, mit welchem beobachtet wird) ein Unterschied im Reflexionsvermögen zwischen reinem Metall und einem solchen, das mit dieser Schicht bedeckt ist, von mehr als 2 Proz. nicht erwartet werden kann. Nach Müller und Koenigsbergers eigenen Ausführungen soll diese Schichtdicke für die Erklärung der Änderung des elektromotorischen Zustandes von aktiv zu passiv völlig genügen.

Da die Methode von Müller und Koenigsberger Änderungen von $^1/_2$ bis $^1/_5$ Proz. zu beobachten gestattet, müßte trotzdem, vom Standpunkt der Oxydtheorie aus, eine Änderung des Reflexionsvermögens beobachtet werden. Daß Müller und Koenigsberger nichtsdestoweniger keine Änderung beobachteten, liegt nach Krassas Berechnung daran, daß sie ein Eisen verwandten, dessen Potential sehr verschieden ist von gewöhnlichem Eisen. Sodann bemerkt er zum Schlusse noch, daß Müller und Koenigsberger bei starker kathodischer Polarisation eine Änderung im Reflexionsvermögen beobachteten, daß also selbst ihr abnormer Spiegel keineswegs immer eine sichere Konstanz im Reflexionsvermögen zeigte, wenn sie den reversiblen Punkt durchschritten. Bei gelinder kathodischer Polarisation erwartet er mit Haber und Goldschmidt keine Änderung, weil das Eisen notgedrungen noch mit einer Oxydschicht bedeckt sein muß.

Nach den Entgegnungen auf die vorher besprochenen Arbeiten von Haber und Goldschmidt, sowie von E. Müller und Spitzer ist ohne weiteres einleuchtend, daß auch durch diese Arbeit nur dann die Oxydtheorie in alkalischer Lösung wahrscheinlich gemacht wird, wenn die Vorwürfe, die Krassa gegen Müller und Koenigsberger und ihre Methode erhebt, zu Recht bestehen. Am besten ist es auch

1) a. a. O.

hier wieder, die benannten Forscher die Entgegnung selbst vortragen zu lassen, nachdem ich zuvor einige Bedenken gegen gewisse Schlußfolgerungen selbst geltend gemacht habe. Krassa schreibt auf S. 499: „Ich sehe mit Haber und Goldschmidt die Ursache der Passivität des Eisens in alkalischer Lösung in der Bildung einer das Eisen bedeckenden Oxydschicht, und ich führe als Stütze hierfür die Tatsache an, daß die sichtbare Bildung dieser Schicht in kochender starker Alkalilauge dem Passivwerden vorangeht. Bei Erhöhung der Stromdichte kann man leicht den kontinuierlichen Übergang von der einen Art der Passivierung zu der anderen erreichen, bei welcher keine für das Auge sichtbare Veränderung der Oberfläche eintritt. Es erscheint somit willkürlich, das Eintreten der Passivität in diesen beiden Fällen verschiedenen Ursachen zuzuschreiben."

Mir erscheint zweifelhaft, ob die angeführten Tatsachen überhaupt zugunsten der Oxydtheorie sprechen. In dem einen Fall tritt bei einer deutlich ausgebildeten oxydischen Decke nur sehr langsam Passivität ein[1]), ein andermal soll eine hypothetische Oxyddecke von weniger als $^1/_{700}\ \lambda$[2]) eine sofortige Passivierung herbeiführen. Wenn die oxydische Decke in dem einen Falle, wo sie sehr dünn ist, das darunter liegende Metall schützt, ist nicht ersichtlich, warum sie im anderen Falle, wo sie zu einer beträchtlichen Dicke angewachsen ist, eine Auflösung der Elektrode nicht verhindert. Somit ist wohl dargetan, daß auch in dem einen Falle der sichtbaren Oxydschicht nicht diese die Ursache der Passivität sowie der passiven Potentiale sein wird, daß somit die Schlußfolgerungen Krassas unberechtigt sind.

Hören wir nun die Entgegnung von Müller und Koenigsberger auf die von Krassa gegen ihre Methode und deren Berechtigung erhobenen Bedenken. Meint Krassa, gegenüber seiner Beweisführung, könne „die einem fremden, nämlich dem optischen Tatsachengebiet entnommene Gegenbegründung nicht ausschlaggebend sein", so sind die Herren Müller und Koenigsberger begreiflicherweise anderer Ansicht. „Wie Herr Krassa zu dieser Ansicht kommt, ist schwer zu verstehen. Die ursprüngliche Begründung der Oxydtheorie durch Faraday und Beetz, die auch Haber, Goldschmidt und Herr Krassa übernommen haben, ist in nuce die: In manchen Fällen, in denen das Eisen sich passiv verhält, sieht man

1) Es fehlt die Angabe der passiven Potentiale, so daß ein Vergleich mit dem passiven Potential bei der schnellen Passivierung unmöglich ist.

2) $^1/_{700}\ \lambda$ ist die Empfindlichkeit der Anordnung von Müller und Koenigsberger.

eine Oxydschicht, also wird auch dann eine solche vorhanden sein, wenn man mit dem bloßen Auge nichts wahrnimmt. Dieser Schluß, der die Quintessenz der Oxydtheorie enthält, ist aber offenbar nichts anderes als eine hypothetische Extrapolation aus dem optischen Tatsachengebiete. Da wir nun optisch gezeigt haben, daß eine Oxydschicht von der Dicke, die Passivität erzeugen könnte, nicht vorhanden ist, bestreitet Herr Krassa zunächst ganz allgemein die Anwendbarkeit einer optischen Theorie auf diesen Fall. Dabei haben wir überhaupt nicht theoretisiert, sondern rein experimentell gezeigt: 1. aktives und passives Eisen haben in der Fehlergrenze von 0,2 Proz. dasselbe Reflexionsvermögen; 2. eine Oxydschicht, die der hypothetischen Eisenoxydschicht optisch wahrscheinlich sehr nahe steht, Bleisuperoxyd läßt sich schon in Schichtdicken von etwa 1 $\mu\mu$ sicher nachweisen; 3. Eisenoxyd bzw. Hydroxyd in einer Dicke, daß die Überspannung von Sauerstoff an Platin dadurch aufgehalten wird, verrät sich in unserer Anordnung ebenfalls momentan in kleinster, für das Auge noch nicht wahrnehmbarer Schichtdicke.

Daraus zogen wir den Schluß, daß die Passivität jedenfalls nicht durch eine Oxydhaut verursacht wird. Was wendet nun Herr Krassa hiergegen ein? „. . . . . Herr Krassa rechnet an der Hand der Drudeschen Theorie aus, daß eine Oxydschicht von $^1/_{100}$ λ eine Verschlechterung des Reflexionsvermögens um etwa 2 Proz. hervorbringt und behauptet, daß nach unseren eigenen Ausführungen kein Zweifel bestehe, daß eine solche Schicht zur Erklärung der Änderungen des elektromotorischen Zustandes von aktiv zu passiv vollständig genüge." „Es ist uns nicht bewußt, etwas derartiges behauptet zu haben. Unsere Behauptung war lediglich die, daß die Änderung der Dicke einer Eisenoxydschicht bzw. das Auftreten einer solchen von etwa $^1/_{500}$ λ Dicke sich in unserer Anordnung durch eine Verschlechterung des Reflexionsvermögens zeigen müsse . . . ." „Wenn sich auf dem Eisen ein und dieselbe Schicht im aktiven und passiven Zustand befindet, so läßt sich diese natürlich durch Messung des Reflexionsvermögens bei senkrechter Inzidenz nicht nachweisen. Eine derartige Schicht kann aber keinesfalls zur Erklärung des verschiedenartigen aktiven und passiven Verhaltens verwendet werden." Wie ich einige von den Einwänden Krassas, die er nur in seiner Dissertation macht, später selbst als weniger wichtig nicht wiederholt, übergangen habe, übergehe ich auch die diesbezüglichen Entgegnungen von Müller und Koenigsberger; doch möchte ich erwähnen, daß sie die sämtlichen Einwände des Herrn Krassa nach meiner Ansicht entkräften.

Auf die Fortsetzung der Polemik zwischen Krassa und Koenigsberger und Müller[1]) gehe ich nicht ein, da sie nichts Neues gebracht hat.

Nach meinen ganzen Ausführungen dürfte wohl jeder den Eindruck gewonnen haben, daß durch die bislang geführten Untersuchungen ein Experimentum crucis zugunsten der Oxydtheorie keineswegs erbracht worden ist. Dazu kommt, daß eine große Reihe von Gründen, die bislang von keiner Seite widerlegt worden sind, mit aller Entschiedenheit gegen sie sprechen.

Als erster und mit den besten Gründen trat Hittorf gegen die Oxydtheorie auf. Mit der ihm eigenen Gründlichkeit hat dieser geistreiche Forscher ein so großes Material gegen die Oxydtheorie zusammengestellt, daß allein durch seine Untersuchungen die Theorie unhaltbar wird. Bekanntlich hat Hittorf in der Hauptsache Chrom zum Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht, doch hat er auch Eisen, Nickel und Kobalt in dieselben hineingezogen und auch für sie dargetan, daß ihr passives Verhalten nicht auf eine Oxydhaut zurückgeführt werden kann. Da indessen die Gleichheit der Bedingungen, unter denen bei allen passivierbaren Metallen Aktivität und Passivität auftreten, für die von keinem Forscher widersprochene Annahme einer einheitlichen Ursache der Passivität spricht, gelten die für das eine Metall erbrachten Gründe mutatis mutandis auch für die andern.

Hittorf untersuchte Chrom hauptsächlich in den Halogenwasserstoffsäuren und fand, daß aktives Chrom zweiwertig, passives sechswertig in Lösung geht. In dem Verhalten des Chroms in den Halogenwasserstoffsäuren bei abwechselnder kathodischer und anodischer Polarisation sieht Hittorf mit Recht einen Beweis gegen die Oxydtheorie[2]). „Das in Auflösung zu $CrCl_2$ und in Wasserstoffentwicklung begriffene Chrom kann unmöglich mit einer Oxydhaut bedeckt sein. Trotzdem hören, wenn es jetzt zur Anode eines elektrischen Stromes von genügender Intensität und elektromotorischer Kraft gemacht wird, Gasbläschen sowie Bildung von $CrCl_2$ auf, und gelbe Schlieren von CrO_3 fallen von seiner Oberfläche herab: es ist inaktiv geworden. Auf diese einfache Weise lassen sich die beiden Zustände der Oberfläche des Chroms beliebig oft ineinander überführen bei gewöhnlicher Temperatur. Man braucht nur in der verdünnten Lösung einer der stärkeren Säuren durch Umkehrung der Stromrichtung unser Metall abwechselnd

1) Z. f. Elektrochemie **15**, 1909.
2) Z. f. phys. Chemie **30**, 485, 1899.

zur Kathode und Anode zu machen. Das aktive Chrom, welches selbständig das Chlor dem Wasserstoff entzieht, indem es die niedrigste Verbindungsstufe damit bildet, welches auch als Anode eines hinreichend schwachen Stroms das von diesem abgeschiedene Chlor zu $CrCl_2$ bindet, verliert diese Fähigkeit, so wie dieser Strom gewisse Grenzen der Intensität überschreitet. Da hier die Oxydhaut fehlt, so ist sie zur Bildung der Chromsäure nicht nötig.

Noch überzeugender und auffallender wird dieser Versuch, wenn man ihn mit einer Lösung von HJ anstellt. Dieselbe verhält sich gegen Chrom zunächst wie die von HCl, HBr, HF, H_2SO_4, H_2SiF_6. Man kann es darin sowohl durch Temperaturerhöhung, wie durch Benutzung als Kathode eines stärkeren Stromes bleibend aktiv machen, so daß es jetzt in kalter verdünnter Lösung HJ langsam zersetzt, als CrJ_2 sich löst und feine Wasserstoffbläschen von seiner Oberfläche aufsteigen läßt. Wird nun dieses aktive Chrom, während es dem Wasserstoff das Jod entzieht und bindet, zur Anode eines stärkeren Stromes gemacht, so hört dieser Vorgang plötzlich auf: am Chrom erscheint freies Jod und fällt in dunklen Schlieren herab. Das Chrom vermag also nicht mehr das Jod zu binden und ist inaktiv geworden. Auch hier lassen sich die beiden Zustände durch Wechsel der Stromrichtung beliebig oft ineinander überführen. Da die Lösung von HJ auch ganz frei von Sauerstoff der Luft ist, so fehlt Sauerstoff, der eine Oxydhaut veranlassen könnte, hier gänzlich. Auch geht das Chrom aus diesem Prozeß nach der Abspülung ohne Gewichtsveränderung und ebenso metallglänzend hervor, wie es anfangs war. Irgendeine unbekannte, in Wasser unlösliche Jodverbindung des Chroms ist nicht vorhanden und kann die Inaktivität nicht bedingen."

Hittorf findet auch gute Gründe, die gegen die Oxydschicht bei den anderen passiven Metallen sprechen.

„Die Annahme, daß der passive Zustand des Eisens durch eine dünne Oxydhaut entstehe, stützt sich in erster Linie auf das Verhalten, welches Schönbein für in der Hitze angelaufenes Eisen nachwies. In Salpetersäure von 1,35 Dichte, bleibt diese Oxydhaut ungelöst bestehen und wirkt nun wie die Superoxyde. Wird die metallische Oberfläche, welche in gut leitender Verbindung damit steht, zuletzt in die Säure getaucht, so wird sie nicht angegriffen, sondern passiv. Das angelaufene Eisen ist aber nicht passiv, wie man gewöhnlich stillschweigend annimmt. Die Kombination:

angelaufenes $Fe \,/\, NaNO_3\,,\ CrO_4H_2 \,/\, Pt$

zeigt am Elektrometer, wenn noch kein Stromschluß stattgefunden hat,

eine E.M.K., die nur wenig unter derjenigen liegt, welche ihr frisch abgeriebenes Eisen gibt. Ich fand im letzten Falle E.M.K. = 1,81 Volt, und nachdem dieses Blech in der Bunsenflamme blau angelaufen war, E.M.K. = 1,76 Volt. Bei dünnerem Anlauf war E.M.K. noch etwas höher. Auch läßt sich dem angelaufenen Eisen durch Kurzschluß der Kombination, sowie durch Einleiten eines Stromes die kleine E.M.K. erteilen, welche der wirklichen Passivität entspricht. Das angelaufene Eisen stimmt daher in seinem elektromotorischen Verhalten ganz mit dem angelaufenen Chrom überein und lehrt ebenfalls, daß der passive Zustand mit der kleinen E.M.K. nicht von einer Oxydschicht bedingt sein kann. Das von Schönbein gefundene Verhalten des angelaufenen Eisens gilt nur für eine Salpetersäure, deren Dichte in der Höhe von 1,35 bleibt. War letztere kleiner, z. B. 1,22, so blieb die dünne Oxydschicht nicht bestehen; sie wurde aufgelöst und Eisen lebhaft angegriffen."

Als weiteren Beweis gegen die Oxydtheorie möchte ich einen eigenen Versuch anführen. Wurde ein Eisenstab, dessen Potential vorher gegen eine normale Kalilauge bestimmt war, in ein Quarzrohr eingeschlossen und in Stickstoff geglüht, der unter großen Vorsichtsmaßregeln rein und trocken hergestellt worden war, so wurde das Potential des Eisenstabes wesentlich edler — um mehrere Dezivolt — trotzdem er mit Sauerstoff, der eine Oxydbildung hätte verursachen können, gar nicht in Berührung kam. Wurde statt des Stickstoffs Sauerstoff genommen, so nahm der Stab nahezu daselbe Potential an, wie nach dem Glühen in Stickstoff — er blieb sogar noch etwas unedler. Diese Erscheinung dürfte durch die Oxydtheorie keine Erklärung finden.

Des weiteren bringt Finkelstein [1]) gute Gründe gegen die Oxydtheorie.

Er untersuchte die Polarisationskapazität und den Widerstand passiven Eisens nach folgender von Nernst angegebenen Methode. Die elektrolytische Zelle wird in der Wheatstoneschen Brücke mit Wechselstrom untersucht, indem man ihren Widerstand durch einen Widerstand, ihre Kapazität durch einen Kondensator kompensiert. Eine polarisierte Elektrode ist einem Kondensator nur dann gleichwertig, wenn keine irreversiblen Vorgänge an ihr geschehen, und wenn die elektromotorische Kraft der Polarisation proportional der durchgegangenen Elektrizitätsmenge ist, also auch proportional der Menge der abgeschiedenen Stoffe. Diese Bedingungen werden nie streng erfüllt,

---

1) Z. f. phys. Chemie **39**, 1902.

denn die elektromotorische Kraft ist logarithmisch und nicht linear von der Konzentration abhängig. Dennoch erhält man gute Resultate, wenn die Konzentrationsänderungen ein so kleines Gebiet umfassen, daß man den Logarithmus dem Numerus proportional setzen kann. „Im vorliegenden Falle," schreibt Finkelstein, „waren drei Fälle vorauszusehen. Entweder die Elektrode aus passivem Eisen ist zu kompensieren durch einen Kondensator mit mäßiger Kapazität und nebengeschaltetem Widerstand; dann ist sie ein wahrer Kondensator mit einem schwer leitenden Oxyd als Dielektrikum. Oder sie ist zu kompensieren durch einen Kondensator mit großer Kapazität ohne nebengeschaltetem Widerstand, dann verhält sie sich wie eine Elektrode aus Platin oder einem anderen Edelmetall. Oder sie ist überhaupt nicht zu kompensieren, dann ist zu vermuten, daß nicht umkehrbare Prozesse mitspielen."

Der Finkelsteinsche Versuch ergab, daß eine Zelle aus Salpetersäure mit Eisenelektrode durch einen Kondensator von großer Kapazität kompensiert wird, wenn die verwendeten Ströme klein sind. Passives Eisen verhält sich also wie eine Edelmetallelektrode und kann von keiner schlechtleitenden Oxydschicht bedeckt sein.

Zu zweit fand Finkelstein, daß die Kapazität vom Elektrolyten unabhängig war, solange der Zustand des Metalls derselbe war. Sekundär allerdings änderte sich der Zustand des Eisens langsam, je nach der Natur der umspülenden Lösung. „Daraus ist zu schließen, daß das elektromotorisch wirksame Ion entweder in allen untersuchten Lösungen die gleiche Konzentration hat, oder seine Konzentration beim Stromdurchgang nicht ändert. Das zweite ist der Fall beim Sauerstoffion, denn das Wasser liefert mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit verschwindende Sauerstoffionen nach und nimmt neu entstehende auf. Passives Eisen ist also als eine Sauerstoff- und nicht als eine Eisenelektrode anzusprechen, was damit im Einklang steht, daß Sauerstoff daraus entwickelt wird und kein Eisen in Lösung geht. Ferner ist zu schließen, daß der Sauerstoff in veränderlicher Konzentration in ihr enthalten ist, denn sonst wäre die Elektrode unpolarisierbar und die Kapazität unendlich. Wenn man also annimmt, daß eine schützende Oxydschicht vorhanden ist, so muß man ihr die Fähigkeit zuschreiben, Sauerstoff zu lösen."

Auch C. Fredenhagen[1]) führt gegen die Oxydtheorie einige Gründe ins Feld. „Der Verlauf der Aktivierungs- und Passivierungs-

1) Z. f. phys. Chemie 43, 1, 1903.

kurven ergibt eine Verschiedenheit der Aktivierungs- und Passivierungspotentiale, die bei Bildung definierter Oxyde nicht vorhanden sein dürfte, und zeigt außerdem, daß von scharf definierten Aktivierungs- und Passivierungspotentialen, wie sie bei Bildung einheitlicher Oxyde vorhanden sein müßten, überhaupt nicht die Rede sein kann." Ferner noch [1]: „Bei der von Bredig entdeckten periodischen Kontaktkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds an Quecksilberoberflächen nimmt das Quecksilber passive Zustände an und bedeckt sich in einem gegebenen Moment mit einem deutlich sichtbaren Häutchen eines an sich unbeständigen Oxydes. Dieses Oxyd entsteht jedoch erst in dem Moment, in dem die Passivität des Quecksilbers wieder abzunehmen beginnt, und kann daher in keinem Fall die Ursache, sondern nur die Folge des passiven Zustandes sein."

Sowohl von Hittorf[2]) wie von Le Blanc[3]) ist auf den großen aktivierenden Einfluß hingewiesen worden, den Temperatursteigerungen auf die passiven Zustände haben. Auch diese Erscheinung läßt sich mit der Annahme einer schützenden Anodenschicht nicht in Einklang bringen.

Muthmann und Frauenberger[4]) weisen auf die Tatsache hin, daß die passivierten Metalle an der Luft ein mittleres Potential annehmen, das ihrem Luftpotential entspricht. Vom Standpunkt der Oxydtheorie müßte man also annehmen, daß die hypothetische Oxydhaut durch den Luftsauerstoff teilweise reduziert würde, oder daß sie auf irgendeine andere Weise ihre Eigenschaften teilweise verlöre, was im höchsten Grade unwahrscheinlich ist.

Hiernach glaube ich zu dem Schluß berechtigt zu sein, daß die Oxydtheorie die Passivitätserscheinungen nicht zu erklären vermag.

V. Die Wertigkeitstheorie.

Die zweite der aufgestellten Theorien ist die Wertigkeitstheorie, die ihre wesentlichste Stütze findet in den Untersuchungen Hittorfs an Chrom.

Das Chrom bildet drei bestimmte und vielfach untersuchte Verbindungsstufen, welche durch das stark basische Oxydul CrO, das Oxyd Cr_2O_3 und die Chromsäure CrO_3 in der Sauerstoffreihe vertreten sind.

1) Z. f. Elektrochemie **11**, 857, 1905.

2) a. a. O.

3) Boltzmann-Festschrift S. 183, 1904.

4) Sitzungsbericht der Kgl. bayr. Akademie der Wissenschaften **34**, 201, 1904.

Es besteht außerdem noch die unbeständige Überchromsäure. Hittorf untersuchte zunächst den Einfluß der Halogenwasserstoffsäuren und fand, daß diese Säuren mit dem Chrom unter starker Wasserstoffentwicklung die niedrigsten Verbindungsstufen eingehen.

Die konzentrierte Schwefelsäure greift erst stärker erwärmt unter Entwicklung von SO_2 das Metall an. Die Salpetersäure, Chlorsäure und Überchlorsäure sind dagegen ohne alle Wirkung, welches auch ihre Stärke und Temperatur ist. Ebenso greifen Lösungen der Phosphorsäure, Chromsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Ameisensäure, Essigsäure sowie von Ätzkali und Natron Chrom weder in der Kälte noch beim Erhitzen bis zur Siedetemperatur an.

Gemäß diesem Verhalten erwartete Hittorf, daß das Chrom in der elektrischen Spannungsreihe nur dem Zink, von dem es aus seinen Salzen metallisch ausgeschieden wird, als positives Metall nachstehen würde. Es zeigte sich dagegen bei gewöhnlicher Temperatur in den Lösungen, in denen es keine Wasserstoffentwicklung veranlaßte, nicht nur elektronegativ gegen Zink, sondern auch gegen Kadmium, Eisen, Nickel, Kupfer, Quecksilber und Silber. Auch war es ganz indifferent gegen die neutralen Salze dieser Metalle, selbst wenn sie bis zum Sieden erhitzt wurden. Nur in den Lösungen von $HgCl_2$, $CuCl_2$ und $CuBr_2$ bewirkte es in der Siedehitze die Reduktion auf $HgCl$, $CuCl$ und $CuBr$. „Das Chrom verhält sich daher hier wie Silber und tritt überhaupt bei niederen Temperaturen wie ein edles Metall auf.“

Jetzt benutzte Hittorf das Chrom als Anode bei der Elektrolyse der Lösungen, in denen es indifferent war. Es bildete sich die höchste Verbindungsstufe, die Chromsäure.

Die Bildung der Chromsäure läßt sich auf folgende Weise erklären. „Man kann annehmen, daß die vom Strom ausgeschiedenen Anionen unter Mitwirkung des Chroms das Lösungswasser zersetzen, indem sie sich mit dem Wasserstoff vereinigen, während Chrom mit dem Sauerstoff Chromsäure bildet; denn bei Abwesenheit des Chroms zerlegen nur Fluor und die Anionen der Sauerstoffsalze nach unserer chemischen Erfahrung das Wasser.“ „. . . . Es wäre aber auch möglich, daß die Salzbildner hier mit dem Chrom direkt die höchste Verbindungsstufe eingehen und diese dann durch Austausch mit dem Wasser die Wasserstoffverbindungen und die Chromsäure bilden. Man wird gegen diese Auffassung einwenden, daß jene Verbindungen unbekannt, bis jetzt nicht dargestellt sind. Aber wir wissen, wie leicht sich die entsprechenden Verbindungen, die Chlor- und Fluorchromsäure bilden, und daß diese mit dem Wasser sich sofort in obiger Weise zersetzen.“

Nach dieser zweiten Erklärung war zu erwarten, daß die Elektrolyse der Chlor-, Brom-, Fluor- und Cyansalze die noch nicht dargestellten höchsten Verbindungsstufen dieser Salze mit dem Chrom liefern wird, wenn das Wasser, welches ihre Unbeständigkeit bedingt, ausgeschlossen ist. Von diesem Gedanken geleitet unterwarf Hittorf jene Salze geschmolzen der Elektrolyse unter Benutzung von Chrom als Anode. „Ein ganz anderes Verhalten als das erwartete stellte sich ein. Die ausgeschiedenen Anionen jener Salze bildeten jetzt mit dem Chrom die niedrigste Verbindungsstufe; das Chrom erfuhr einen dreimal so großen Verlust als oben bei der Elektrolyse ihrer Lösungen. Dies veränderte Verhalten des Chroms steht im engsten Zusammenhang mit der Tatsache, daß die verwandten Salze, welche unser Metall in den Lösungen nicht zersetzt, von ihm reduziert werden, wenn sie geschmolzen eine höhere Temperatur angenommen haben.“ Hittorf hat in dieser Hinsicht $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2, $CuCl$, $AgCl$ und $PbCl_2$ untersucht; in allen Fällen entstand die niedrigste Verbindungsstufe des Chroms. „Bei vielen Salzen tritt diese Änderung im Verhalten des Chroms schon in der wässerigen Lösung bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur ein.“

Am auffallendsten erfolgt sie bei den Wasserstoffverbindungen der Halogene, wie eingangs geschildert. Solange eine gewisse Temperatur nicht erreicht ist, bleibt das Chrom in diesen Säuren indifferent; sobald diese Temperatur erreicht ist, löst es sich unter Wasserstoffentwicklungen stürmisch auf als niedrigste Verbindungsstufe.

In den Lösungen von KCl, $NaCl$, NH_4Cl, $BaCl_2$ und $CaCl_2$ tritt der Wechsel im Verhalten des Chroms, wenn es Anode ist, schon in der Nähe der Siedetemperatur ein. Der Wechsel ist deutlich zu erkennen. Solange das Chrom indifferent ist, fallen gelbe Schlieren von Chromsäure von der Chromanode herab. Wird das Chrom aktiv, so ändert sich die Farbe, und bläulich-grüne Streifen treten aus, die die niedrigste Verbindungsstufe des Chroms bilden.

So hat Hittorf unter den verschiedensten Verhältnissen nachgewiesen, daß Chrom im indifferenten Zustande sechswertig als Chromsäure in Lösung geht, daß es hingegen aktiv als zweiwertiges Element sich erweist. Im zweiten Teil seiner Untersuchungen behandelt Hittorf die Stellung des Chroms in der Spannungsreihe. Er findet, wie zu erwarten, daß es unter den Verhältnissen, unter denen es chemisch aktiv resp. passiv wird, seine Stellung in der Spannungsreihe ändert, daß dem passiven Zustand ein niedriges, dem aktiven ein hohes Potential entspricht, ferner, daß die Änderung des Potentials allmählich er-

folgt, so daß zwischen dem höchsten Potential des aktiven und dem tiefsten des passivsten Zustandes noch unendlich viele Zwischenwerte liegen.

Hittorf hat davon Abstand genommen, eine Theorie auszuarbeiten und eingehend zu begründen. Am Ende seiner zweiten Abhandlung betont er nachdrücklich: „Ich möchte auch in dieser Mitteilung noch nicht den Boden der Tatsachen verlassen und auf theoretische Hypothesen der Erklärung eingehen. Ich habe nämlich die Überzeugung, daß letztere so lange verfrüht sind, als noch nicht andere mehrwertige Metalle in elektromotorischer Hinsicht ganz genau untersucht sind."

Seine Mitteilungen über die Passivität des Chroms lassen zwar erkennen, daß er der Ansicht huldigt, diese sei bedingt durch eine zweite allotrope Modifikation, doch ist man meiner Überzeugung nach nicht berechtigt, nach dem von Hittorf mitgeteilten Tatsachenmaterial eine Theorie auszuarbeiten und diese als Hittorfsche Theorie auszugeben, wie dies von anderer Seite geschehen ist. Nachdem Hittorf in einer späteren Arbeit Untersuchungen an Eisen, Nickel und Kobalt angestellt hatte, kam er selbst zu der Überzeugung, daß die von ihm für Chrom mit gutem Recht für möglich, ja wahrscheinlich gehaltene Ansicht mit Rücksicht auf diese Metalle sich nicht halten ließ. Ich folgere dies aus dem Umstand, daß er in der letzten Arbeit die Wertigkeitstheorie gar nicht erwähnt, sondern seine Ansicht dahin definiert, daß im passiven Zustand offenbar ein Zwangszustand der Moleküle vorliege. Wird durch diesen Notbehelf auch unsere Einsicht in die Sache nicht wesentlich befördert, so hat sie doch den Vorteil auszudrücken, daß Hittorf selbst sich kein klares Bild von den Erscheinungen der Passivität zu machen wußte.

Wie schon angedeutet, ist aus den Untersuchungen an Chrom der Schluß möglich, daß das passive und aktive Verhalten der Metalle durch ihre Wertigkeit bestimmt werde. Doch ist mit ebenso gutem Recht zu sagen, daß erst infolge des durch die Aktivierung oder Passivierung herbeigeführten Zwangszustandes der Moleküle das Chrom sich zwei- oder sechswertig zeigt. Anders ausgedrückt, ebensogut wie man in der Änderung der Wertigkeit die Ursache für den Übergang aus dem einen in den anderen Zustand sehen kann, läßt sich behaupten, daß die Änderung der Wertigkeit erst eine Folge der Zustandsänderung sei. Die beobachtete Tatsache ist, daß im aktiven Zustand Chrom stark, im passiven Zustand langsam in Lösung geht. Im aktiven Zustand ist viel Chrom vorhanden, da bildet es mit den Anionen die niedrigste

Verbindungsstufe. Im passiven Zustand bildet das Chrom bei der geringen Menge in Lösung gegangener Ionen und der großen Menge wirksamer Anionen die höchste Verbindungsstufe. Nimmt man im passiven Zustand einen hemmenden, oder im aktiven einen beschleunigenden Katalysator an, so sind die beobachteten Erscheinungen am Chrom ungezwungen erklärt. Vor der ersten Theorie, daß die Wertigkeitsänderung die Ursache der Zustandsänderungen sei, hat diese zweite zudem noch merkliche Vorzüge. Die Wertigkeitstheorie gibt einerseits über den Einfluß, den die Anionen auf die Passivierungsvorgänge ausüben, keinerlei Aufschluß, andrerseits vermag sie die Plötzlichkeit, mit der bei einigen der passivierbaren Metalle der Übergang aus dem einen in den andern Zustand stattfindet, nicht zu erklären. Nimmt man noch die von Heathcote beobachtete, auch bereits von mir besprochene Tatsache hinzu, daß der passive Zustand nicht von selbst verschwindet, sondern nur, wenn der Passivität entgegenwirkende Kräfte sich geltend machen, so ist einleuchtend, daß die Hittorfschen Beobachtungen kaum zugunsten des ursächlichen Einflusses der Wertigkeitsänderungen sprechen. Aber Hittorfs Vermutungen sind aufgegriffen und von anderen Forschern ist die Wertigkeitstheorie weiter ausgebaut und neu begründet worden. Es müssen auch ihre Untersuchungen in den Rahmen dieser Betrachtung hereingezogen werden.

Zunächst sei die Arbeit von Herrn A. Finkelstein[1]) erwähnt, die er mit Unterstützung von Herrn Krüger angefertigt hat. Einen Teil der Untersuchungen dieses Herrn, soweit sie Material lieferten gegen die Oxydtheorie, habe ich schon bei der Kritik dieser Theorie vorweggenommen. Um die Arbeit einheitlich erscheinen zu lassen, seien die Resultate kurz wiederholt. Durch Messung der Polarisationskapazität stellte Herr Finkelstein fest, daß das Eisen im passiven Zustand von keiner schlechtleitenden Oxydschicht bedeckt sein kann, daß es sich verhält wie eine Edelmetallelektrode. Zu zweit fand Herr Finkelstein, daß die Kapazität vom Elektrolyten unabhängig war, solange der Zustand des Metalls derselbe war. In einer hier anschließenden früher ausgeführten Betrachtung folgert er, daß die passiven Metalle Sauerstoffelektroden sind.

Die von Finkelstein ausgeführten Messungen der elektromotorischen Kraft haben in der Form, in der er sie plante, versagt. Sie ergaben, „daß es nicht möglich ist, passives Eisen gegen eine Eisenlösung ohne Oxydationsmittel zu messen. Dagegen haben diese Mes-

1) a. a. O.

sungen gezeigt, daß ganz allgemein die elektromotorische Kraft des Eisens eine Funktion des Verhältnisses $\frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}}$ in der Lösung ist. Auch in Cyankalium, wo von einer Oxydbildung kaum wohl die Rede sein kann".

Im weiteren Verlauf seiner Arbeit beobachtet Herr Finkelstein Zersetzungskurven von Eisenlösungen, um Klarheit über den Mechanismus der kathodischen Reduktion und Oxydation zu gewinnen.

Er findet, daß die kathodischen Zersetzungskurven in Ferri-, von den anodischen in Ferrolösung durchaus verschieden sind. Die anodischen Kurven zeigen keine ausgezeichneten Stellen, die kathodischen dagegen wohl ausgeprägte Knickpunkte, die sich mit der Zehnerpotenz des Eisengehaltes um 0,03 Volt verschieben. Daraus ist zu schließen, daß der Mechanismus der Oxydation von dem der Reduktion verschieden ist.

Nun ist bekannt, daß, falls die Auflösung des Metalls nach dem Faradayschen Gesetz erfolgt, und keine Stromarbeit zur Umladung verschiedenartiger Ionen verwandt wird, die Nernstsche Formel

$$\varepsilon = \frac{1}{n} RT ln \frac{P}{p}$$

gilt (hier bedeuten ε E.M.K., n Wertigkeit, P Lösungsdruck und p osmotischer Druck).

Ist dagegen die Elektrode unangreifbar, so gilt die Petersche Formel

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p(\text{ferro})}{p(\text{ferri})} + C.$$

Aus den Versuchen von Finkelstein geht nun hervor, daß an Eisenelektroden mit Ferrilösung sich beide Prozesse abspielen. Daraus folgt, daß man das Eisen als eine Legierung eines edlen und unedlen Metalls betrachten muß.

Die Krüger-Finkelsteinsche Theorie, die sich auf dieses Versuchsmaterial aufbaut, besagt etwa folgendes: Metalle, die Ionen verschiedener Wertigkeit bilden können, enthalten Teile, die sich ähnlich voneinander unterscheiden, wie z. B. das Ferri- von dem Ferroion in Lösung. Eisen ist als eine Legierung von Ferro- und Ferrieisen zu betrachten. Die Passivität kommt zustande durch eine Verschiebung ihrer verschiedenartigen Bestandteile.

Bei Eisenelektroden in Ferrilösung geht das unedle Ferrometall in Lösung und schlägt eine Haut edlen Ferrimetalls nieder. Das Ferrimetall verwandelt sich in Ferrometall, da bei gegebener Temperatur

und gegebenem Druck nur eine Verteilung der beiden Bestandteile in Metall beständig sein kann. Betrachten wir diese Umwandlung als sehr langsam vor sich gehend, so haben wir eine unangreifbare Elektrode und können die Petersche Formel anwenden, die

$$\varepsilon = f(p_{\text{ferro}})$$

für konstantes,

$$p_{\text{ferro}} + p_{\text{ferri}}$$

als logarithmische Kurve gibt. Erfolgt die Umwandlung sehr schnell, so wird man keine Passivität und keinen Einfluß des Oxydationsgrades der Lösung beobachten können.

„Diese Geschwindigkeit ist nach den vorliegenden Erfahrungen größer in weichem als in hartem Eisen und steht in Beziehung zu der Geschwindigkeit, mit der Eisen induzierten Magnetismus verliert. Sie wächst schnell mit steigender Temperatur, und sie scheint für mittlere Entfernungen vom Gleichgewicht durch ein Maximum zu gehen, denn stark passives oder nahezu reines Ferrieisen hat eine gewisse Beständigkeit, während die Zwischenzustände kaum zu beobachten sind."

Diese Hypothese hat ohne Frage Vorzüge. Nach ihr wird klar, „daß sich eine Elektrode aus passivem Eisen genau wie eine Edelmetallelektrode verhält. Es läßt sich verstehen, daß Cyankalium die elektromotorische Kraft des Eisens erniedrigt. Die kathodische Zersetzungskurve von Ferrilösung läßt sich jetzt so auffassen, daß sich Ferrieisen in dünner Schicht oder als Legierung auf dem Elektrodenmetall abscheidet und schnell in Ferroeisen übergeht, da beide nur in einem bestimmten Verhältnis im Gleichgewicht stehen. Das Ferroeisen löst sich wieder auf, indem 3 Äquivalente 2 Äquivalente Ferrimetall niederschlagen; das dritte liefert der Strom nach. Schließlich erklärt sich, daß das Passivierungspotential vom Eisengehalt der Lösung abhängig und vom Säuretiter unabhängig ist."

So geistreich die Hypothese ist und so wertvoll sie auch in mancher Hinsicht sein mag, eins läßt sich nicht leugnen, ihr Aufstellen ist ein gewisser Akt von Willkür. Finkelstein gesteht selbst unumwunden zu: „Der charakteristische plötzliche Übergang vom passiven in den aktiven Zustand und das meiste andere, was sich auf die Umwandlungsgeschwindigkeit bezieht, bleibt durch die Hypothese völlig unaufgeklärt. Insbesondere gibt die Hypothese keine Rechenschaft darüber, warum Halogenionen den Eintritt der Passivität durchgängig erschweren." Vielleicht wäre es zweckmäßig gewesen, bei dieser großen Zahl möglicher Einwände von der Aufstellung der Hypothese

Abstand zu nehmen; jedoch war sie als Gegenvorstellung gegen die Oxydtheorie zu begrüßen.

Der von Finkelstein aus seinen Beobachtungen gezogene Schluß, daß das Passivierungspotential vom Säuretiter unabhängig sei, dürfte kaum allgemein gültig sein. Eigene Untersuchungen bei Eisen sowohl wie bei Nickel bewiesen mir, daß bei sehr kleinen Elektrodenoberflächen von etwa 1 qmm der Einfluß des Säuretiters sich nur wenig geltend machte. Bei großen Elektroden indessen, von etwa 10—15 qcm einseitiger Oberfläche, erwies sich bei einem Unterschied der Säure von 5-normal und $^1/_5$-normal der Unterschied im Passivierungspotential um größer als 1 Volt. Auch Muthmann und Frauenberger haben einen Einfluß des Säuretiters auf das Passivierungspotential gefunden.

Da durch diese Untersuchungen eine wichtige Stütze der Wertigkeitstheorie gefallen ist, und Finkelstein selber zugibt, daß seine Theorie eine Reihe im Zusammenhang mit der Passivität stehender Tatsachen nicht zu erklären vermag, und schließlich kein positiver Beweis für die Existenz zwei- und dreiwertigen Eisens erbracht ist, so dürfte sie kaum allgemeinere Anerkennung finden.

Am eifrigsten plädiert für die Wertigkeitstheorie Herr W. J. Müller[1]), derselbe umsichtige Forscher, der in Gemeinschaft mit Herrn Koenigsberger durch Untersuchungen auf optischem Gebiet die Unmöglichkeit der Oxydtheorie nachwies. Seine Passivitätstheorie ist auf der Elektronenhypothese der Elektrizitätsleitung in Metallen gegründet. „Ein Metall besteht aus dem Atom oder Molekül, verbunden mit einer Anzahl positiver und negativer elektrischer Elementarquanten, Elektronen. Geht ein Metall in Lösung, so verliert es dabei so viel negative Elektronen, als seiner Wertigkeit entspricht, und besteht dann als positiv geladenes Ion weiter, das also eine Verbindung des Metallatoms bzw. Moleküls mit positiven Elektronen darstellt; wird das Metallion entladen, d. h. scheidet sich das Metall ab, so verbindet sich das positive Ion mit der entsprechenden Anzahl negativer Elektronen, und man erhält wieder das elektrisch neutrale Metall."

Herr Müller betrachtet nun den aktiven und passiven Zustand als hervorgerufen durch die verschiedene Elektronendichte und zwar stellen die verschiedenen Wertigkeitsmodifikationen besondere Phasen eines Stoffes dar. Da bei der Umwandlung fester Phasen alle möglichen Geschwindigkeiten beobachtet worden sind, die Geschwindigkeit

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **48**, 577, 1904; Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 1905.

daher auch eine sehr große sein kann, so fällt hier die Schwierigkeit fort, welche der Finkelsteinschen Theorie[1]) verhängnisvoll wurde.

Weiter macht Herr Müller die Annahmen:

1. daß bei einer bestimmten Elektronendichte die Umwandlung der einen Modifikation in die andere erfolgt, und

2. daß durch die bekannten Passivierungsmittel die Elektronendichte in den passivierbaren Metallen bis zur kritischen Umwandlungsdichte geändert wird.

Man erkennt unschwer, daß die Grundlagen der Theorie außerordentlich hypothetisch sind; vergeblich sucht man in den Arbeiten von Herrn Müller nach einer Begründung. Es ist daher nicht wunderbar, daß die Müllersche Theorie von allen Fachgenossen abgelehnt worden ist. Als Beleg führe ich eine Stelle von Herrn Fredenhagen[2]) an.

„Auf die Grundvoraussetzungen seiner Passivitätstheorie ist Herr W. J. Müller in seinen bisher erschienenen Arbeiten nicht näher eingegangen, und es hat fast den Anschein, als ob er diese Voraussetzungen für selbstverständlich hielte. Hierin vermag ich ihm nicht zu folgen, sondern glaube der Befürchtung Ausdruck geben zu müssen, daß diese Voraussetzungen mit der Erfahrung kaum in Einklang zu bringen sind. Sollte es jedoch Herrn W. J. Müller in der Zukunft gelingen, eine Begründung seiner Voraussetzungen zu geben, so würde ihnen für die Elektronentheorie der Metalle eine ungeheure Bedeutung zukommen. Solange aber Herr W. J. Müller überhaupt nicht den Versuch einer Begründung gemacht hat, halte ich es für überflüssig, in eine Kritik dieser Voraussetzungen einzutreten“ [3]). Dieser Kritik möchte ich mich völlig anschließen.

Gegen die gesamten Wertigkeitstheorien bringt C. Fredenhagen[4]) noch eine Reihe guter Gründe vor. „Alle Wertigkeitstheorien haben die Annahme gemeinsam, daß die Passivitätsursache in den Metallen selbst liegt. Diese Annahme steht aber mit den Erfahrungstatsachen in direktem Gegensatz, worauf noch mit einigen Worten hingewiesen sei. Wir müßten nach der Wertigkeitstheorie erwarten, daß sich die passivierbaren Metalle mit den gleichen Passivierungspotentialen eben-

---

1) Wie erwähnt, glaubt Finkelstein die große Umwandlungsgeschwindigkeit aus seiner Theorie des Gleichgewichts der beiden verschiedenen Modifikationen nicht erklären zu können.

2) Zeitschr. f. phys. Chemie **63**, 1, 1908.

3) Vgl. z. B. auch Foerster: Abhandlung der deutschen Bunsengesellschaft, Nr. 2, 1909.

4) Zeitschr. f. phys. Chemie **63**, 4, 1908.

sogut im Vakuum, wie in verdünnter Schwefelsäure oder wie in Salzsäure passivieren ließen. Dies ist nicht der Fall. Im Vakuum oder in Luft lassen sich die Metalle, wie schon aus den Versuchen Hittorfs folgt, und wie sich durch Eintauchen in wässerige Lösungen stets kontrollieren läßt, überhaupt nicht passivieren. Ebenso lassen sich z. B. Eisen und Nickel in solchen Lösungen nicht in den passiven Zustand überführen, die Halogene enthalten, während sie in allen Lösungen, die bei anodischer Polarisation Sauerstoff entwickeln, sehr leicht zu passivieren sind. Die Erfahrung zeigt somit, daß das umgebende Medium im Gegensatz zu den Folgerungen der Wertigkeitstheorien einen geradezu ausschlaggebenden Einfluß auf die Passivierbarkeit der Metalle hat. Von Herrn Finkelstein wird diese Schwierigkeit auch anerkannt. Herr W. J. Müller aber ist der Ansicht, daß hierin kein Widerspruch mit der Wertigkeitstheorie gesehen werden kann. Den verschiedenen Einfluß der verschiedenen Anionen erklärt er ganz einfach dadurch, „daß der Anprall bestimmter Anionen an die passive Elektrode einen aktivierenden Einfluß hat." Ich muß freilich gestehen, daß ich diese Erklärung, die zudem auch die Nichtpassivierbarkeit im Vakuum unerklärt läßt, nicht als ausreichend anzusehen vermag. Mir will vielmehr scheinen, daß die Theorie des Herrn W. J. Müller in diesem wie auch schon in den vorhin erwähnten Punkten mit der Erfahrung in keinem hinreichenden Zusammenhang steht."

Diese Kritik des Herrn Fredenhagen besteht durchaus zu Recht. Nur möchte ich erwähnen, daß im Gegensatz zu der Behauptung von Fredenhagen, wie eigene Versuche mir zeigten, eine Passivierung in Luft nicht ausgeschlossen ist, wenn dafür Sorge getragen wird, daß der Luftsauerstoff ionisiert ist. Diese Tatsache beeinträchtigt die Berechtigung der Folgerungen von Fredenhagen nicht, doch sei darauf hingewiesen.

Da Herr Müller auch in späteren Arbeiten eine Begründung seiner Voraussetzungen nicht gegeben hat, glaube ich auf eine weitere Diskussion derselben verzichten zu können.

VI. Die Reaktionsgeschwindigkeitstheorie.

Die Reaktionsgeschwindigkeitstheorie ist zuerst von Herrn Le Blanc aufgestellt worden, in einer Arbeit, betitelt: Die Bildungsgeschwindigkeit von Ionen und die Umwandlung unedler Metalle in edle [1]).

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 472, 1900.

Dort heißt es: „Wenn wir sagen, die E.M.K., z. B. eines Daniell-Elementes, ist bei Verwendung von Lösungen bestimmter Konzentration bei konstanter Temperatur usw. (nahezu) konstant und unabhängig von der Beschaffenheit des zu den Elektroden verwendeten (reinen) Zinks und Kupfers, so machen wir dabei stillschweigend die Voraussetzung, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Zinkionen bzw. die Entladungsgeschwindigkeit der Kupferionen für unsere Zwecke stets genügend groß ist. Nehmen wir einmal an, daß dies nicht der Fall ist, sondern die Geschwindigkeiten klein sind, so wird bei der Betätigung des Elements die E.M.K. sinken und wir werden kleinere Stromstärken als sonst erhalten. Werden jene Geschwindigkeiten Null, so wird auch die E.M.K. Null werden, und das Element wird keinen Strom mehr liefern. Leitet man nun einen Strom von einer anderen Elektrizitätsquelle vom Zink durch die Lösung zum Kupfer, so wird natürlich auch eine Auflösung von Zink und eine Abscheidung von Kupfer nicht stattfinden können, sondern es werden andere Reaktionen vor sich gehen: an der Zinkanode werden Sauerstoffionen, an der Kupferelektrode Wasserstoffionen ausgeschieden, d. h. es werden die gleichen Vorgänge eintreten, als ob unangreifbare Elektroden in reines Wasser tauchten."

Le Blanc weist nun an einzelnen Beispielen nach, daß es Stoffe gibt, deren Ionenbildungsgeschwindigkeit in solcher Weise sich ändert, daß man sie messend verfolgen kann. Salpetersäure, die eine geringe Menge salpetriger Säure enthält, besitzt eine stärkere Oxydationskraft, als reine Salpetersäure. Silber, Kupfer und selbst Zink werden in verdünnter reiner Salpetersäure nicht angegriffen, bei Zusatz von einem Tropfen Kaliumnitritlösung jedoch sofort stürmisch ohne Wasserstoffentwicklung gelöst.

Zwecks zahlenmäßiger Aufklärung führt Le Blanc elektrometrische Messungen von Ihle an. Bei dem Element:

Zink / $ZnSO_4$ - Lösung / Salpetersäure / Platin

ist bei mäßig verdünnter Säure und geschlossenem Stromkreis der Potentialsprung an Platin — 0,2 Volt. An Platin entwickelt sich Wasserstoff. Nach Zugabe eines Tropfens Kaliumnitritlösung steigt der Potentialsprung auf — 1,2 Volt. Die Wasserstoffentwicklung hört auf. Reine verdünnte Salpetersäure reagiert wie andere indifferente Säuren mit gleicher Wasserstoffionenkonzentration. Sie hat aber die Fähigkeit, Hydroxyl- oder Sauerstoffionen abzuspalten, also als Oxydationsmittel zu wirken. „Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Ionen ist großen Veränderungen unterworfen. Bei reiner verdünnter Säure sehr gering, wird sie durch Spuren von salpetriger Säure außerordentlich erhöht."

Als analoges Beispiel für Metalle dienen **Hittorfs** Untersuchungen an Chrom. Ist Chrom als Elektrode in dem Element:

Chrom / verd. HCl / KNO_3-Lös. / $AgNO_3$-Lös. / Ag,

so zeigt dieses eine E.M.K. von mehr als 1 Volt; das Chrom ist aktiv. Durch anodische Polarisation von nur kurzer Dauer wird es passiviert. Das Element zeigt die E.M.K. Null.

Es ist also gelungen, die Bildungsgeschwindigkeit der zweiwertigen Chromionen auf ein Minimum herabzudrücken, und dem Chrom dadurch den unedlen Charakter zu nehmen. Ob eine freiwillige Vereinigung des Metalls mit dem abgeschiedenen Sauerstoff unmöglich ist, weil keine Arbeit bei diesem Vorgange gewonnen werden kann, oder mit unendlicher Langsamkeit vor sich geht, kommt nicht in Betracht; praktisch würden beide Arten von Metallen für uns edel sein.

Einige Jahre später veröffentlichte **Le Blanc** mit Herrn **Mario G. Levi** eine Arbeit über die Passivität des Nickels [1]), wo sie die Passivität dieses Metalls als mit der Anschauung **Le Blancs** in Einklang befindlich nachwiesen.

In ihren Versuchen erbringen die Forscher zunächst den Nachweis, daß Nickel in halogen- und zyanhaltigen Lösungen quantitativ in Lösung geht. Auch in Schwefelsäure bei einer Stromdichte von 1 Amp./qdcm und einer Klemmspannung von 0,5 Volt, wenn die Säure 1-normal. In Nitraten, Sulfaten und Karbonaten der Alkalien und Laugen war Nickel als Anode inaktiv, bei einer Stromdichte von 0,5 Amp./qdcm. Die Klemmspannung war von Fall zu Fall verschieden in KOH mit 2,15 am kleinsten, mit 4,5 in $Ba(NO_3)_2$ am größten. Die Aktivität bzw. Inaktivität des Nickels erweist sich nur abhängig von der Natur des Anions, nicht von der Natur des Kations, als einziges Kation scheint das Wasserstoffion die Aktivität des Nickels zu beeinflussen.

Versuche über Temperatureinflüsse bestätigen die bei anderen Metallen gemachte Erfahrung, daß Erhöhung der Temperatur den Übergang in den inaktiven Zustand erleichtert. Untersuchungen über den Einfluß der Stromdichte lehren, daß große Stromdichten die Passivität begünstigen.

Einflüsse der Konzentration fanden **Le Blanc** und **Levi** bei ihren Versuchsbedingungen [2]) nicht.

---

1) Boltzmann-Festschr. 1904.

2) Stromdichte: 0,5 Amp./qdcm; Elektrolyt: Na_2SO_4 als 1, 5, 7 und 0,14 prozentige Lösung; Temperatur: Zimmertemperatur und 80 Grad C.

Alle diese Versuche sprechen außerordentlich zugunsten der Annahme, daß wir es hier mit Reaktionsgeschwindigkeitserscheinungen zu tun haben.

Gegen die Le Blancsche Theorie lassen sich Einwendungen wohl kaum machen, weil die Theorie ein einfacher Ausdruck der beobachteten Tatsachen ist. Le Blanc hat das große Verdienst, nach den anderen komplizierten Theorien das Passivitätsproblem auf den Boden der reinen Beobachtung zurückgeführt zu haben.

Seine Nachfolger hatten die Aufgabe, durch eingehendes Studium der Reaktionsgeschwindigkeit die Ursache der verminderten oder vergrößerten Reaktionsgeschwindigkeit ausfindig zu machen. Als erster betätigte sich hier Fredenhagen[1]), der im Sauerstoff einen hemmenden Katalysator erblickt, durch den die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert wird. Beeinflußt durch die Bemerkung von Luther und Haber, daß die elektromotorischen Potentiale ihre Ursache in chemischen Umsetzungen haben, und daß jedem chemischen Vorgang ein bestimmtes Potential zukommt, war das nächste Ziel seiner Arbeit, „die chemischen Vorgänge zu erforschen, die als Ursachen der abnormen Potentiale in Frage kommen, die Eisen unter den verschiedenen Bedingungen annimmt, unter denen es passiv wird.“

Eisen kann als Ferroion, als Ferriion und unter Umständen auch als Ferrit- und Ferration in Lösung gehen. Die beiden letzten Vorgänge kommen für die Erklärung der Passivität nicht in Frage, da Eisen unter Bedingungen passiv wird, z. B. in sauren Lösungen, unter denen beide Ionenarten nicht beständig sind. Den Potentialsprung $Fe - Fe^{\cdot\cdot}$ können wir direkt messen. Nach Neumann liegt derselbe bei etwa $+ 0{,}5$ Volt, gegen die normale Kalomelelektrode gemessen.

Der Potentialsprung $Fe - Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ist nicht direkt meßbar, da an einer Eisenelektrode in einer Ferrisalzlösung stets die Reaktion stattfindet:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe = 3\,Fe^{\cdot\cdot},$$

wodurch die Konzentration der Ferriionen in der nächsten Nähe der Elektrode unbestimmt wird. Da andererseits jedoch der Potentialsprung $Fe^{\cdot\cdot} - Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ bekannt ist, so können wir mit Hilfe der von Luther aufgedeckten energetischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen eines Elements den Potentialsprung $Fe - Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $+ 0{,}273$ berechnen. Diese Potentiale beziehen sich auf normale Kon-

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **43**, 1, 1903; **63**, 1, 1908; Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 661, 1905.

zentrationen der entstehenden Ionen; bei anderen Konzentrationen ändert sich das Potential gemäß der Nernstschen Formel.

Die Potentiale des passiven Eisens liegen nun unter Umständen um mehr als 1 Volt tiefer als diese Werte, und das in Lösungen, die praktisch überhaupt keine Eisenionen enthalten, z. B. in reiner Salpetersäure. Es liegt daher auf der Hand, daß der Auflösungsvorgang des unveränderten Eisens diese Potentiale nicht verursachen kann.

Fredenhagen richtet nunmehr seine Aufmerksamkeit allein auf die experimentell verfolgbaren Vorgänge, die den Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand begleiten. Als Passivierungsmethode benutzt er die anodische Polarisation in 0,1-normaler Schwefelsäure. In seiner Tabelle berichtet er über den zeitlichen Verlauf der Polarisation und gibt die zu den gemessenen Potentialen gehörenden Polarisationsspannungen und die jeweils beobachteten Stromstärken an. Die Tabelle zeigt, daß diese Werte mit der Zeit erheblichen Schwankungen unterworfen sind, deren Ursache die mit der Zeit sich verstärkende Polarisation der Eisenspitze ist.

Mit dem Abfall des Potentials der polarisierten Elektrode steigt die Stromstärke in einem schwachen Bogen an. Bei einem in dem Spezialfall beobachteten Potentialwert von — 0,28 Volt sinkt die Stromstärke plötzlich auf den Wert eines Reststroms, wie er an unangreifbaren Elektroden auftritt, bevor der Zersetzungspunkt der Anionen des Elektrolyten erreicht ist. Das Potential der Elektrode sinkt gleichzeitig schnell auf — 0,7 Volt.

Um diese Tatsachen zu erklären, weist Fredenhagen darauf hin, daß während der Polarisation an der Elektrode eine Reihe von chemischen Vorgängen stattfinden. Wenn wir eine angreifbare Elektrode in verdünnter Schwefelsäure anodisch polarisieren, so wird im allgemeinen die Stromleitung in zweifacher Weise erfolgen, nämlich durch Bildung von Metallionen und durch Abscheidung der Anionen des Elektrolyten bzw. des sich aus den letzteren bildenden Sauerstoffs. Außer diesen, die Stromleitung vermittelnden Prozessen, erfolgen an der angreifbaren Elektrode im allgemeinen noch rein chemische Vorgänge. Das Metall löst sich in der Säure unter Wasserstoffentwicklung, der entwickelte Wasserstoff verbindet sich mit dem elektrochemisch abgeschiedenen Sauerstoff zu Wasser, und außerdem greift der Sauerstoff das Metall unter Oxydbildung an. Welche dieser Vorgänge überwiegen, wird für die einzelnen Metalle verschieden sein und muß durch das Experiment entschieden werden.

„Der Anteil, den die Abscheidung der Anionen an der Strom-

leitung nimmt, hängt von dem, dem Auflösungsvorgang des Metalls entsprechenden, Potential, von der Entladungsspannung der Anionen, ihrer Konzentration und von der Bildungsgeschwindigkeit der Metallionen ab.“

Ist die Stromstärkeerhöhung eine Folge der abgeschiedenen Metallionen, so ändert sich das Potential der Elektrode nicht. Sind die abgeschiedenen Anionen an der Stromleitung stärker beteiligt, so wird die Konzentration der Anionen an der Elektrode größer, und das Potential hängt ab von der Konzentration der Anodenprodukte. Die Elektrode ist polarisierbar. Da die abgeschiedenen Anionen in der Regel Gase sind, handelt es sich hauptsächlich um Gaspolarisationen. Wie der elektrische Strom, können auch Oxydationsmittel Gasbeladungen ausbilden.

Unter welchen Umständen kann nun an einer angreifenden Elektrode eine Gaspolarisation zustande kommen? Offenbar muß die anodisch abgeschiedene Gasmenge größer sein als die verbrauchte. Der an einer angreifbaren Elektrode abgeschiedene Sauerstoff wird nun erstens zur Wasserbildung mit dem durch chemische Vorgänge entwickelten Wasserstoff, zweitens zur Oxydation gebildeter Ferroionen verwandt. Eine Oxydation der Eisenelektrode ist nicht beobachtet worden, sonst müßte durch anodische Polarisation auch der hierzu erforderliche Sauerstoff geliefert werden. Geringe Mengen Sauerstoff werden auch noch durch rein physikalische Vorgänge — Diffusion usw. — von der Elektrode entfernt. Die Menge chemisch abgeschiedenen Wasserstoffs hängt von der Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens und dem Säuretiter der Lösung ab, ist also unter sonst gleichen Umständen konstant. Wenn also die Vergrößerung der Stromstärke nicht allein auf Kosten der vermehrten Bildung der Metallionen erfolgt, muß es möglich sein, durch Steigerung der Polarisationsspannung die Menge des abgeschiedenen Gases größer zu machen, als die gebrauchte.

Die Gase beladen jetzt die Elektrode und vermindern dadurch die Bildungsgeschwindigkeit der Eisenionen. Zu gleicher Zeit wird auch die chemische Auflösung des Eisens durch die stärker werdende Polarisation verlangsamt werden. Die Gaspolarisation vermindert damit selbst, je stärker sie wird, um so mehr die Ursachen, die ihrer Verstärkung hinderlich sind, die Schlierenbildung und die Wasserstoffentwicklung.

Es ist daher eine mit Sauerstoff beladene Elektrode chemisch indifferent, d. h. sie ist passiv.

Durch Verminderung der Polarisationsspannung wird man zu einem

Punkt gelangen, in dem die durch die verschiedenen Ursachen verbrauchte Gasmenge etwas größer ist, als die durch den Strom abgeschiedene. Das Eisen kehrt alsdann, ohne daß eine weitere Erniedrigung der Polarisationsspannung erforderlich ist, in den aktiven Zustand zurück.

Der Umstand, daß das Passivierungspotential etwas niedriger als das Aktivierungspotential, findet eine einfache Erklärung. Auf der Passivierungskurve löst sich das Eisen stark unter Schlierenbildung auf. Die Polarisation wird daher keine gleichmäßige auf der ganzen Oberfläche sein. Einzelne Stellen sind stark polarisiert, andere sind gleichzeitig vollkommen unpolarisiert. Auf der Aktivierungskurve löst sich bis zum Eintritt der Aktivität das Eisen nur unmerklich auf, die Konzentration der Gasbeladung ist daher auf der ganzen Elektrode eine gleichmäßige, schützt das Eisen auch gleichmäßig.

Die Stromstärken, die zur Passivierung einer Eisenelektrode nötig sind, sind für die einzelnen Elektroden und Elektrolyte verschieden und hängen im wesentlichen von der Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens ab. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens hängt außer vom Zustand der Elektrode, von der Konzentration der Wasserstoffionen des Elektrolyten ab und wächst mit dieser. Je stärker also die Säure, desto stärker muß die Stromdichte sein, die das Eisen zu passivieren vermag.

Durch den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration erklärt sich auch der Unterschied im Verhalten des Eisens gegen Säuren und gegen Lösungen von Alkalien. Das Eisen befindet sich in alkalischen Lösungen sozusagen immer im passiven Zustand. Selbst in sauerstoffhaltigen alkalischen Lösungen wird es bekanntermaßen nicht angegriffen. Daß das Eisen in alkalischen Lösungen bei geringeren polarisierenden Kräften passiv wird, als in sauren, erhellt ein Versuch Fredenhagens mit saurer und alkalischer Eisenzyankaliumlösung von demselben Gehalt an Ferro- und Ferrizyanionen. Die Lösungen haben dasselbe Potential, dennoch wird Eisen nur in alkalischen Lösungen passiv, während es in sauren aktiv bleibt.

„Die zur Passivierung nötigen polarisierenden Kräfte sind also sowohl für die einzelnen Elektroden, wie für die einzelnen Elektrolyte verschieden, da die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens sowohl von zufälligen Eigenschaften der Elektroden, wie von der Konzentration der Wasserstoffionen des Elektrolyten abhängig ist."

Um die Frage zu entscheiden, welche Gase das Eisen in den Lösungen passiv machen, die nicht als einziges Anodenprodukt Sauer-

stoff liefern, wird das Verhalten von Eisen in Halogensäuren und Salpetersäure studiert. In Lösungen, die Halogenionen enthalten, wird Eisen bekanntlich nicht passiv. In Salpetersäure umgekehrt wird Eisen mit großer Leichtigkeit passiv. Die Anodenprodukte sind wenigstens teilweise Stickoxyde. In konzentrierter Salpetersäure wird Eisen durch bloßes Eintauchen passiv, in verdünnter nicht mehr. In 2-normaler und $^1/_{10}$-normaler Salpetersäure polarisiert Fredenhagen Eisen anodisch. Bei der 2-normalen Lösung ist eine hohe Stromdichte zur Überführung aus dem aktiven in den passiven Zustand erforderlich. Demgemäß ist der Übergang ein sehr plötzlicher. In der 0,1 normalen Säure macht sich ebenso wie bei der 0,1-normalen Schwefelsäure ein hemmender Einfluß der Polarisation auf die Bildungsgeschwindigkeit der Eisenionen geltend. Auf der Aktivierungskurve zeigt Eisen in Salpetersäure ein anderes Verhalten als in Schwefelsäure. Das Potential steigt in der Salpetersäure nur äußerst langsam mit der Erniedrigung der Polarisationsspannung. Der Betrag, um den das Potential bei gleicher Erniedrigung der Polarisationsspannung in einer bestimmten Zeit ansteigt, ist bis zum Eintritt der Aktivität nahezu der Änderung der Polarisationsspannung proportional. Bei der Polarisationsspannung Null hatte das Eisen noch das Potential 0,2 Volt. Der Übergang in den aktiven Zustand erfolgt dann plötzlich. Wir erkennen in dem langsamen Ansteigen des Potentials die oxydierende Wirkung der Salpetersäure, die in konzentrierten Lösungen selbst das Eisen zu passivieren vermag. Bei jeder Verringerung der Polarisationsspannung steigt zunächst das Potential ziemlich stark empor, um dann schnell wieder zu sinken.

Fredenhagen folgert aus diesen Ausführungen, daß auch in Salpetersäure das Wesen des passiven Zustandes in einer Gasbeladung liegt. Er glaubt, daß es sich um eine Beladung mit Stickoxyden handelt, weil dadurch gleichzeitig der Unterschied im Verhalten des Eisens beim Passivieren in Schwefelsäure und in Salpetersäure erklärt wird. Auch in Zyankaliumlösungen wird Eisen passiv bei anodischer Polarisation. Das Verhalten ist ein ähnliches, wie in alkalischen Lösungen.

Gegenüber den früheren Auffassungen hat die Fredenhagensche Theorie erhebliche Vorteile. Die Einwendungen Hittorfs gegen die Oxydtheorie beim Eisen fallen fort. Eine Gasbeladung entspricht einem Zwangszustand der Moleküle, der mit dem Aufhören der passivierenden Ursache von selbst verschwindet.

Bei der Elektrolyse in halogenionenhaltiger Lösung entstehen an der Anode Halogenionen, die Eisen angreifen. Den Einfluß der Tem-

peratur auf die Passivität erklärt die Gasbeladungstheorie ungezwungen. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens sowohl wie die Diffusion gesteigert.

In einer zweiten umfangreichen Arbeit bringt Fredenhagen[1]) noch neue Stützpunkte für seine Theorie.

Der Zweck seiner späteren Arbeit war vor allem der, „die Gasbeladungstheorie in solchen Punkten zu prüfen, in denen die anderen Passivitätstheorien zu entgegengesetzten Folgerungen führen.“ Er argumentiert:

„1. Wenn die Passivitätsursache auf der Bildung einer festen Phase beruht, so sollte man, wenn keine Komplikationen hinzutreten, erwarten, daß die Passivierung und die Aktivierung umkehrbar und bei dem gleichen Potential erfolgen. Bei der Annahme von Reaktionsgeschwindigkeitsphänomenen, d. h. also irreversiblen Vorgängen, wäre dagegen das Zusammenfallen der Aktivierungs- und Passivierungspotentiale ein Zufall und man würde von dieser Theorie aus auch eine Reproduzierbarkeit der einzelnen Werte nur unter ganz besonderen und nicht mit Sicherheit realisierbaren Bedingungen erwarten können.

2. Nach der Reaktionsgeschwindigkeitstheorie müßten die Aktivierungs- und Passivierungspotentiale durch die Temperatur sehr stark, nach den anderen Theorien dagegen nur wenig verschoben werden.

3. Nach der Metallmodifikationstheorie sollte das Passivierungspotential vom Säuretiter unabhängig sein, nach der Oxydtheorie sollte es durch eine Änderung des Säuretiters in bestimmter, vorher berechenbarer Weise verschoben werden, während nach der Reaktionsgeschwindigkeitstheorie hierbei jede beliebige Änderung möglich wäre.

4. Wenn, wie beim passiven Chrom, die Bildung eines zusammengesetzten Ions erfolgt, so sollte das Bildungspotential dieser Ionen nach der Oxydtheorie, nach der es aus einem schon vorhandenen positiven Sauerstoffion entstehen müßte, bei einem anodisch weit höheren Potential erfolgen, als nach der Gasbeladungstheorie, aus der es aus freiem unverbundenen Metall + freiem unverbundenen Sauerstoff entsteht.“

Fredenhagen untersuchte Eisen, Nickel und Chrom in 0,1-normaler und in normaler Schwefelsäure. Für Eisen stellte er 12 Versuche an, die Ergebnisse dieser Untersuchungen stellt er in folgender Tabelle zusammen.

„Bei den Versuchen in 0,1-normaler H_2SO_4 war stets das Passi-

---

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **63**, 1, 1908.

Übersicht über die Passivierungsversuche an Eisenelektroden.

Tabellen Nr.	Säuretiter der H_2SO_4	Temperatur	Material	Oberfl. in mm²	Passivierungspotential	Aktivierungspotential
1	0,1 normal	18°	Stahldraht	4	0,79	0,72
2	0,1 „	18°	„	4	0,83	0,72
3	0,1 „	20°	„	4	—	0,65
4	0,1 „	18°	Eisendraht	3	0,72	0,68
5	0,1 „	18°	„	5	0,62	0,67
6	0,1 „	18°	„	2	0,73	0,57
7	0,1 „	18°	Stahl oxyd.	4	0,69	0,70
8	0,1 „	18°	„ „	4	—	0,75
9	0,1 „	40°	Stahldraht	4	1,25	1,07
10	0,1 „	22—77°	„	4	—	1,4
11	1,0 „	18°	„	4	0,46	0,64
12	1,0 „	18°	Eisendraht	4	0,48	0,56

vierungspotential anodisch höher als das Aktivierungspotential. In der 1-normalen H_2SO_4 ist gerade das Gegenteil der Fall.“

„Die Tabelle lehrt, daß von einem bestimmten Passivierungs- oder Aktivierungspotential nicht gesprochen werden kann. Die Werte differieren von Versuch zu Versuch bei gleichbleibenden Bedingungen; außerdem haben die einzelnen Eisenproben scheinbar einen spezifischen Einfluß, der wenigstens bei den verwandten Stahl- und Eisenproben mit einiger Deutlichkeit hervortritt.“

Die Versuche 7 und 8 zeigen, daß die sichtbaren Oxydschichten das Eisen nicht passiv machen, überhaupt sein aktives und passives Verhalten nicht wesentlich beeinflussen. Versuch 9 und 10 zeigen den großen Einfluß der Temperatur. „Der Einfluß ist so bedeutend, daß der Schluß unabweisbar ist, daß der Eintritt der Passivität und Aktivität durch Geschwindigkeitsvorgänge bestimmt wird.“

„Die in normaler Schwefelsäure ausgeführten Versuche 11 und 12 zeigen im Vergleich zu den in $^1/_{10}$-normaler Schwefelsäure ausgeführten Versuchen 1—6 den großen Einfluß, den eine Änderung des Säuretiters auf die Lage der Aktivierungs- und Passivierungspotentiale ausübt. Auch hier ist der Einfluß so groß, daß keine andere Erklärung als die durch die Annahme von irreversiblen, d. h. von Geschwindigkeitsvorgängen möglich ist.“

Auch die Versuche an Nickel- und Chromelektroden sprechen für das Vorhandensein von Geschwindigkeitsphänomenen.

Auf Grund seiner ganzen Untersuchungen schließt Fredenhagen: „Die Versuche führen, wie mir scheint, unabweisbar zu dem

Schluß, daß den Passivitätserscheinungen Reaktionsgeschwindigkeitsphänomene zugrunde liegen, denn nur eine solche Auffassung macht es erklärlich, daß keine definierten Aktivierungs- und Passivierungspotentiale vorhanden sind, daß geringe Veränderungen des Säuretiters eine so auffallend große Verschiebung dieser Potentiale hervorrufen und daß Temperatursteigerungen eine so stark aktivierende Wirkung ausüben. Auch der sprunghafte Charakter des Übergangs aus dem einen in den anderen Zustand ergibt sich leicht aus der Theorie. Mit zunehmender Stärke der Sauerstoffpolarisation wird sich nämlich die Tendenz zur Ausbildung einer zusammenhängenden Gasbeladung, welche die ganze Oberfläche gleichmäßig bedeckt, geltend machen. Es kommt daher in einem von der Natur der einzelnen Metalle und den zufälligen Eigenschaften der Elektrode abhängigem Momente doch zur Ausbildung der schützenden Metallsauerstoffschicht. Sobald ihre Bildung einsetzt, nimmt das Metall einen etwas edleren Charakter an. Infolgedessen werden die Sauerstoff verbrauchenden Reaktionen verlangsamt und gleichzeitig wird die Abscheidung der Anionen gegen die Auflösung des edler gewordenen Metalls als stromliefernder Vorgang bevorzugt. „Das Zusammenwirken dieser Momente, welche die Sauerstoff verbrauchenden Momente schwächen und gleichzeitig die Sauerstoff liefernden verstärken, bewirkt, daß, sobald die Bildung einer schützenden Gasschicht überhaupt einsetzt, die Erreichung eines höheren passiven Zustandes einen sprunghaften Charakter trägt.“

Die Summe der Vorzüge der Gasbeladungstheorie zieht Fredenhagen in folgendem: „Die Gasbeladungstheorie erklärt: daß der passive Zustand einem mit Aufhören der passivierenden Mittel von selbst verschwindenden Zwangszustande gleicht, daß die Temperatur einen stark aktivierenden Einfluß hat (Hittorf), daß sich die passivierten Metalle wie Sauerstoffelektroden verhalten, daß es verschiedene stetig ineinander übergehende Grade der Passivität gibt, daß die Metalle auch im passiven Zustande eine gewisse Angreifbarkeit besitzen (Finkelstein), daß die Aktivierungs- und Passivierungspotentiale voneinander verschieden sind und daß beide keinen reversiblen Vorgängen entsprechen (Fredenhagen), daß bei passivem Eisen und Nickel auf Zusatz von Halogenionen sofort eine Reaktion zwischen den Metallen und Sauerstoff stattfindet, die in alkalischen Lösungen zur Bildung abrollender Oxydniederschläge, in sauren Lösungen aber zur glatten Auflösung der Metalle führt (Fredenhagen, Le Blanc), daß bei passivem Quecksilber eine Oxydbildung erst in dem Moment eintritt, in dem die Passivität wieder zu verschwinden beginnt (Fredenhagen), daß die

mit der Luft in Berührung gewesenen Metalle einen mittleren Passivierungszustand besitzen (Muthmann und Frauenberger), und endlich, daß das Reflexionsvermögen der aktiven und passiven Metalle nicht merklich voneinander verschieden ist (W. J. Müller und J. Koenigsberger)."

Die Arbeit Fredenhagens bedeutet ohne Frage einen wesentlichen Fortschritt für unsere Kenntnis der Passivitätsfragen, doch lassen sich auch gegen diese Theorie Bedenken geltend machen. Fredenhagen erkennt nachdrücklich an, daß in der Voraussetzung der Gasbeladungstheorie, daß nämlich die Metalle, die sonst lebhaft mit dem Sauerstoff reagieren, unter den im passiven Zustand vorhandenen Bedingungen ein reaktionsträges System darstellen, eine gewisse Schwierigkeit liegt. Fredenhagen glaubt diese Schwierigkeit durch den Hinweis zu beheben, daß andere reaktionsfähige Systeme, und speziell solche, an denen Sauerstoff beteiligt ist, unter veränderten Bedingungen sich außerordentlich reaktionsträge verhalten. Einmal erscheint mir zweifelhaft, ob man diese Beweisführung überhaupt anerkennen soll, da die angeführten Erscheinungen zum Teil auch dort nicht erklärt sind. Bei anderen Beispielen läßt sich aber geradezu dartun, daß sie auf die Fredenhagensche Theorie nicht passen. Fredenhagen verweist z. B. darauf, daß Holzkohle außerordentlich große Mengen Sauerstoff an ihrer Oberfläche zu absorbieren vermag, ohne sich bei gewöhnlicher Temperatur mit ihm zu verbinden. Darauf ist zu entgegnen, daß Holzkohle bei gewöhnlicher Temperatur unter allen Umständen träge ist, während z. B. Eisen im aktiven Zustand stark mit Sauerstoff reagiert, und nur im passiven Zustand sich nicht mit O verbindet.

Als zweites Beispiel führt Fredenhagen an, daß z. B. Phosphor beim Überschreiten eines gewissen Sauerstoffdrucks zu leuchten aufhört. Es bildet sich indessen in diesem Falle P_2O, welches die darunterliegenden Schichten vor weiterer Oxydation schützt, die oxydierende Wirkung des Sauerstoffs ist unter dem hohen Druck nicht aufgehoben. Die von Fredenhagen selbst anerkannten Schwierigkeiten bleiben also bestehen.

Noch auf eine Frage gibt die Theorie von Fredenhagen keinen Aufschluß. Wie ist die passivierende Wirkung der anodischen Polarisation in Jodwasserstoffsäure auf Chrom zu erklären? Das bekannte Experimentum crucis Hittorfs findet durch die Gasbeladungstheorie Fredenhagens keine Aufklärung, da bei diesem Versuch sich kein Sauerstoff oder ein anderes Gas bildet, welches die Oberfläche bedecken

könnte. Der Versuch spricht also ebensogut gegen diese Gasbeladungstheorie, wie gegen die Oxydtheorie, welche Fredenhagen selbst mit dieser Waffe mit vernichtet.

Auch eine meiner eigenen Untersuchungen erklärt die Gasbeladungstheorie nicht. Ich habe an früherer Stelle schon angeführt, daß Eisen sowohl wie Nickel (ich habe nur mit diesen beiden Metallen Untersuchungen angestellt) durch Glühen in Stickstoff passiviert werden.

Die Gasbeladungstheorie Fredenhagens vermag also auch nicht alle Erscheinungen zu erklären, doch dürfte sie alle bisher besprochenen Erklärungsversuche weit überragen. Der Umstand, daß sie die Mehrzahl der wichtigsten Erscheinungen, deren Erklärung auf andere Weise unmöglich, einleuchtend begründet, bekundet, daß Fredenhagen nicht mehr ganz weit vom Ziel ist.

Seiner Arbeit weitgehend verwandt in bezug auf die Schlußfolgerungen ist die von Muthmann und Frauenberger[1]). Ich habe bereits eingangs erwähnt, daß der Unterschied in der Auffassung zwischen Fredenhagen einerseits und Muthmann und Frauenberger andererseits nur darin besteht, daß Fredenhagen einer Sauerstoffbeladung, Muthmann und Frauenberger einer Metallsauerstofflegierung das Wort reden. Der Unterschied dürfte nicht gerade sehr groß sein. Von großer Bedeutung wird die Arbeit von Muthmann und Frauenberger durch den Nachweis, daß sowohl aktivierte als auch passivierte Metalle diese Zustände an der Luft verlieren und sich auf ein mittleres Potential einstellen und ferner eine große Menge anderer Metalle als die bis da bekannten aktivierbar und passivierbar sind. Hierher gehören Molybdän, Wolfram, Vanadin, Niob und Ruthenium. Nicht passivierbar sind Mangan und Uran.

Ihre Messungen haben Muthmann und Frauenberger gegen normale Chlorkaliumlösung ausgeführt.

Zunächst wiederholten sie die Untersuchungen Hittorfs an Chrom. Sie beweisen an einem Chromstück, daß die Aktivierung und Passivierung rein lokal sind. Ein Chromstück, das an seinen beiden Enden einen Unterschied im Potential von 0,06 Volt zeigt, wird in Zitronensäure durch kathodische Polarisation aktiviert. Durch diese ganz einheitliche chemische Behandlung wird die Differenz im elektromotorischen Verhalten beider Enden nicht ausgeglichen, sondern noch vermehrt. Als höchstes aktives Potential messen Muthmann und Frauenberger an Chrom + 0,35 Volt. Das Chrom war 2 Minuten

1) a. a. O.

Kathode in stark gekühlter Kalilauge bei einer Stromdichte von 0,5 Amp. Das höchste passive Potential für Chrom maßen sie nach 5 stündiger Behandlung mit konzentrierter Chromsäure als — 1,47 Volt. Aktives und passives Chrom würden also in normaler Chlorkaliumlösung eine Kette mit einer elektromotorischen Kraft von 1,82 Volt liefern.

Durch Abschmirgeln, also durch bloße Oberflächenerneuerung, ließ sich Chrom aktivieren. Zum Aktivieren des Chroms genügt eine um so niedrigere Stromdichte, je höher der Gehalt der Lösung an Säure und ihre Temperatur ist. Die Temperaturänderung ist von geringem Einfluß. Molybdän und Wolfram stehen in bezug auf ihr elektromotorisches Verhalten dem Chrom nahe; auch sie zeigen außerordentlich große Potentialsprünge.

Uran zeigt auf frischer Fläche gegen normale Chlorkaliumlösung einen Potentialsprung von + 0,19 Volt. Alle üblichen Aktivierungs- und Passivierungsmittel waren ohne Einfluß auf das Potential. Die Ansicht Hittorfs, daß das Uran, weil es in seinen Verbindungen verschiedenwertig auftritt, besonders interessante, dem Chrom und Eisen analoge Erscheinungen zeigen würde, hat sich durch diese Untersuchungen nicht bestätigt. Die beiden gleichwertigen Metalle Vanadin und Niob zeigen wiederum eine sehr große Veränderlichkeit in bezug auf den Potentialsprung. Niob zeigt die größte überhaupt beobachtete Differenz von + 0,77 bis — 1,68 Volt.

Zum Schluß machen Muthmann und Frauenberger die Metalle der Eisengruppe: Eisen, Nickel und Kobalt zum Gegenstand ihrer Untersuchungen. Ihr Bestreben bei diesen Metallen geht dahin, „die höchsten, also die dem wahren Lösungsdruck entsprechenden Potentialsprünge zu erhalten.“ Sie überzogen zu diesem Zweck Platinspitzen oder Stäbe der betreffenden Metalle in einer Sulfatlösung nach den Vorschriften der Elektroanalyse mit einer Metallschicht. Die so erhaltenen Elektroden benutzten sie als Kathoden in reinem Wasser. Nach der kathodischen Polarisation wurden als höchste Werte die folgenden gemessen:

$$Fe/FeSO_4 = + 0{,}38 \text{ Volt}$$
$$Ni/NiSO_4 = + 0{,}32 \text{ „}$$

Dem Einwand, daß bei diesen Potentialwerten der Wasserstoff eine Rolle spielt, begegnen die Forscher mit dem Hinweis, daß die Differenz zwischen diesen Werten und den durch Reinigung erzielten höchsten Werten bei beiden Metallen so ziemlich dieselben und nicht sehr groß sind[1]).

1) Ein Einwand hiergegen wird an späterer Stelle erörtert werden.

Fällt die Aktivierung in reinem Wasser aus, d. h. bringt man die frisch niedergeschlagenen Metalle sofort zur Messung, so erhält man folgende Werte:

$$Fe/FeSO_4 = +0{,}34 \text{ Volt}$$
$$Ni/NiSO_4 = +0{,}29 \text{ „}$$

Diese Werte liegen den oben angegebenen sehr nahe.

Alle Metalle zeigen noch das gemeinsame Merkmal, daß sie beim Liegen an der Luft ein mittleres Potential annehmen; ein aktives Metall wird also durch den Luftsauerstoff passiviert, ein passives dagegen aktiviert. — Da bei der Passivierung stets Sauerstoff auftritt, so muß man zweifellos demnach den Sauerstoff als die Ursache der Passivität der Metalle betrachten und es fragt sich nur noch, in welcher Weise dieses Element die besprochenen eigentümlichen Erscheinungen hervorruft. Die Oxydtheorie ist aus bereits angeführten Gründen zu verwerfen. Die Gasbeladungstheorie Fredenhagens glauben die Forscher nicht ganz übernehmen zu können. Vor allem mit Rücksicht auf die passivierende Eigenschaft der Luft glauben sie dieselbe etwas modifizieren zu müssen. „Man kommt einer plausiblen Erklärung wohl am nächsten, wenn man annimmt, daß der Sauerstoff sich in dem betreffenden Metall direkt auflöst, so daß man also ein passives Metall zu betrachten hätte als eine Auflösung des Sauerstoffs in dem betreffenden Metall. Es läßt sich für diese Ansicht sehr vieles anführen. Der Grad der Passivität muß abhängen von der Menge des Sauerstoffs, welcher in Metall gelöst ist, und diese wiederum ist eine Funktion des Druckes, unter dem der Sauerstoff in das Metall hineingetrieben wird. Daraus erklärt sich ungezwungen das verschiedenartige Verhalten ein und desselben Metalles gegen verschiedene Oxydationsmittel, die ja nach Nernsts Vorstellung den Sauerstoff unter sehr verschiedenen Drucken auf andere Substanzen übertragen. Der im Metall gelöste Sauerstoff verhindert das Austreten der Metallionen in den Elektrolyten, wirkt also dem Lösungsdruck entgegen. Man kann sich den Sauerstoff in gelöster Form oder ionisiert denken, und kann schließlich das Potential des passiven Metalles betrachten als ein Legierungspotential, das bei gewissen Konzentrationen dem Potential des reinen Sauerstoffs sehr nahe kommt.“

Muthmann und Frauenberger diskutieren dann noch die Möglichkeit, daß ähnlich wie der Sauerstoff den passiven, Wasserstoff den aktiven Zustand bedingt, die Forscher glauben indessen diese Möglichkeit abweisen zu müssen, weil die durch Abschmirgeln gereinigten Oberflächen Potentiale zeigen, welche nur wenig verschieden sind von

den durch kathodische Polarisation erreichten höchsten Werten. Sie schreiben indessen dem Wasserstoff eine konservierende Wirkung auf das aktive Potential zu.

Gegen die Ausführungen und Argumente von Muthmann und Frauenberger lassen sich dieselben Einwände machen, die ich zuvor bei Fredenhagen gemacht habe. Sauerstoff ist keineswegs das einzige Anion, das eine passivierende Wirkung ausübt. Auch Muthmann und Frauenberger vermögen nicht anzugeben, warum der Sauerstoff mit dem Eisen in dem einen Falle so stark reagiert, während beide im anderen Falle ein vollkommen reaktionsträges System darstellen. Ihren Beweis für die Unmöglichkeit der Erklärung der aktiven Potentiale durch Wasserstoffbeladungen vermag ich nicht anzuerkennen. Bekanntlich enthalten die Metalle Wasserstoff in großen Mengen [1]). Die von dem Sauerstoff durch Abschmirgeln befreite Oberfläche bietet dem Elektrolyten nach dem Abschmirgeln eine weit mehr wasserstoffhaltige Metalloberfläche dar als vorher, so daß das aktivere Potential auf solche Weise eine genügende Erklärung findet. Außerdem veranlaßt die durch Reibung erzielte Wärme vielleicht eine stärkere Diffusion des Wasserstoffs an die Oberfläche.

So geistreich die Hypothese von Muthmann und Frauenberger auch ist, eine ausreichende Erklärung gibt auch sie nicht.

Eine Arbeit von Herrn O. Sackur [2]), die auch eine Spezialisierung der Le Blancschen Reaktionsgeschwindigkeitstheorie bedeutet, möchte ich nicht unerwähnt lassen.

Sackur behandelt zunächst die Passivität des Zinks. Er fand bei einer Untersuchung der Konstitution der Kupfer-Zinklegierungen, daß die Ausfällung von Kupfer und anderen Metallen durch Zink oder dessen Legierungen unter Umständen nur mit kaum merklicher Geschwindigkeit vor sich geht, obwohl bei diesem Vorgang die freie Energie des Systems abnimmt. So unterbleibt scheinbar z. B. die Ausfällung des Kupfers aus den Lösungen des Cyanidkomplexes und Rhodanids, des Nickels und Kadmiums aus den Nitraten, des Eisens auch aus dem Sulfat. Aus den Sulfaten und Chloriden von Nickel und Kadmium und auch aus den Nitraten von Blei und Kupfer werden die edleren Metalle dagegen durch Zink momentan gefällt.

Es handelt sich bei diesem Verhalten von Zink unzweifelhaft um

1) Vgl. Konen u. Jungjohann, Verh. Deutsch. phys. Ges. **12**, 154, 1910. Hier wird der Beweis erbracht, daß in Eisen und anderen Metallen stets große Mengen von Wasserstoff enthalten sind.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 841, 1904.

Passivitätserscheinungen. Wie bei anderen passivierbaren Metallen wird auch beim Zink die Passivität durch die Anwesenheit aktivierender Anionen, besonders Halogenionen und freier Säure aufgehoben.

Die Passivität des Zinks scheint bedingt durch zwei Faktoren: durch die Abwesenheit aktivierender Ionen, und durch die Nähe, in welcher das auszufällende Metall zum Zink in der Spannungsreihe steht, und die hierdurch bedingte Kleinheit der bei der Ausfällung gewonnenen Arbeit. Während Nickel und Kadmium aus ihren Nitraten nicht gefällt werden, tritt bei größerer treibender Kraft, d. h. bei Blei und Kupfer, sofort die zu erwartende Ausfällung ein. Die Passivität des Zinks ist nur durch Reaktionsgeschwindigkeitsphänomene zu erklären.

Zum Ausgangspunkt seiner theoretischen Betrachtungen nimmt Sackur die Drude-Rieckesche Theorie der Elektrizitätsleitung in Metallen. Bei der Arbeit von W. J. Müller habe ich diese Theorie bereits erörtert. Soweit nötig, sei sie wiederholt. Die positiven Elektronen sind im Metall an die Materie gebunden, die negativen Elektronen sind frei beweglich. Letzere übernehmen daher den Elektrizitätstransport in den Metallen. Im Elektrolyten sind beide Arten Elektronen mit der Materie zu Ionen verbunden. Die Stromleitung übernehmen beide gemäß ihrer Wanderungsgeschwindigkeit, die hier von derselben Größenordnung ist. Nach Nernst gehen an der Grenzfläche Metall—Lösung im Metall vorgebildete Ionen in Lösung; ebenso nahe liegt aber die Annahme, wie bei der Elektrizitätsleitung in Metallen die masselosen negativen Elektronen die Stromträger sind, auch an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt die freien Elektronen den Elektrizitätstransport bewerkstelligen. „Demnach wäre der Anodenvorgang stets primär nur als eine Entladung der Anionen und Fortschaffung der freigewordenen negativen Elektronen im Metall aufzufassen. An der Kathode andererseits findet eine Neutralisation und Ausscheidung der Kationen statt.“ Die Beantwortung der Frage, was mit den entladenen Anionen geschieht, muß alle möglichen Fälle des Anodenvorganges enthalten. Erster Fall: Die Anionen reagieren im Augenblick ihrer Entladung mit dem Metall unter Salzbildung, wie es bei allen Metallen der Fall ist, die sich quantitativ nach dem Faradayschen Gesetz auflösen.

Zweiter Fall: Die entladenen Anionen sind nicht imstande, mit dem Metall der Elektrode unter Salzbildung zu reagieren. Dann muß zur Erzwingung eines dauernden Stromdurchgangs die zur Entladung der Anionen notwendige freie Energie aufgewendet werden, und die unangreifbare Elektrode (z. B. Platin) zeigt ein edles Potential. „Das-

selbe kann aber auch eintreten, wenn die Reaktion zwischen Anion und Metall zwar möglich ist, aber nicht mit genügender Schnelligkeit vor sich geht, um alle durch den Strom zugeführten Anionen zu depolarisieren. In diesem Falle erscheinen die Metalle passiv. Je nach dem Bruchteil der Anionen, welcher depolarisiert wird, kann das Potential eines passiven Metalles alle Werte annehmen zwischen dem aktiven Wert und dem einer unangreifbaren Elektrode.

Bestimmend für die Geschwindigkeit der anodischen Reaktion sind die Natur des Metalls und der entladenen Anionen. Nach unserer Erfahrung kann nur eine bestimmte Anzahl von Metallen passiviert werden, und nur mit einer ganz bestimmten Anzahl von Anionen, vornehmlich solchen, die Sauerstoff entwickeln. Die Möglichkeit einer schützenden Oxydschicht ist unter Umständen nicht ausgeschlossen, doch muß sie von Fall zu Fall nachgewiesen werden. Taylor und Inglis weisen z. B. für Aluminium nach, daß es in solchen Salzlösungen passiv erscheint, deren Anionen nicht oder nur langsam durch eine Aluminiumoxydhaut hindurch diffundieren. Die Geschwindigkeit der anodischen Reaktion ist also hier auf eine Diffusionsgeschwindigkeit zurückgeführt. Diese Zurückführung dürfte aber nicht in allen Fällen möglich sein, sondern die Passivität muß dann durch die Langsamkeit der chemischen Reaktion erklärt werden. Die Fredenhagensche Theorie der Gasbeladungen ist mit dieser Annahme vereinbar, doch sind die Gasbeladungen nicht als Ursache, sondern als Folgewirkungen der Passivität anzusehen.

„Die Tatsache, daß bei allen Metallen die Anionen NO_3', ClO_3' usw. passivierend, dagegen Cl', Br' aktivierend wirken und die Anionen SO_4'', CN', CNS', $C_2H_3O_2'$, OH' eine Mittelstellung einnehmen, während die Kationen, mit alleiniger Ausnahme des stets aktivierenden $H^{\cdot}$, ohne Wirkung sind, legt die Vermutung nahe, daß die anodische Auflösung aller Metalle durch die Geschwindigkeit ein und derselben Zwischenreaktion bestimmt ist. Für diese läßt sich folgende Hypothese begründen:

Zwischen einem z. B. zweiwertigen Metall und jeder wässerigen Lösung stellt sich wahrscheinlich sehr rasch ein Gleichgewichtszustand ein gemäß der Gleichung:

$$Me + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Me^{\cdot\cdot} + H_2.$$

Bei den nicht wasserzersetzenden Metallen, und nur solche können passiv werden, kann sich der entladene Wasserstoff nicht gasförmig entwickeln, weil er nicht Atmosphärendruck, resp. nicht die notwendige

Überspannung besitzt. Die Metallauflösung unter Ionenbildung kann daher nur bis zur Gleichgewichtskonzentration eintreten, wenn der entladene Wasserstoff (H_2) nicht fortwährend fortgeschafft wird. Geschieht dies durch Reaktion mit den entladenen Anionen, so kann die Metallauflösung stetig fortschreiten. Die Erfahrung an passiven Metallen lehrt nun, in Übereinstimmung mit altbekannten Tatsachen, daß diese Wegfangung des Wasserstoffs rasch vor sich geht durch Halogenionen; mit dem von den Anionen der Sauerstoffsäuren und Hydroxyl abgespaltenen Sauerstoff, sowie mit Zyan vereinigt sich jedoch der Wasserstoff wie zu erwarten unter Umständen nur recht langsam. Eine Vermehrung der Azidität der Lösung muß stets eine Verschiebung des obigen Gleichgewichts von links nach rechts und daher durch Massenwirkung eine Vergrößerung der Verbrennungsgeschwindigkeit hervorrufen. Wasserstoffionen wirken daher stets aktivierend.

Die Kleinheit der Verbrennungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs an der Anode kann zwei Ursachen haben, erstens nämlich die geringe Konzentration der aktiven Massen, d. h. des entladenen Wasserstoffs. und zweitens die geringe Kontaktkraft des Elektrodenmetalls. Das erstere ist bei den Edelmetallen (*Pt*) der Fall, die daher gegen alle Anionen unangreifbar sind, das zweite bei den passiven Metallen. Demnach müßte die Fähigkeit der Metalle, passiv zu werden, im umgekehrten Verhältnis zu ihrer katalytischen Wirksamkeit für die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff stehen.

Zur Beantwortung der Frage nach Gründen für die Erscheinung, daß die Reaktionsträgheit der verschiedenen Sauerstoff abgebenden Anionen nicht immer die gleiche ist, zieht Sackur die Haftintensität zum Vergleich heran, die im gleichen Maße abnimmt, wie die passivierende Kraft. Sieht man in den Ionen mit Helmholtz und Nernst chemische Verbindungen zwischen den Atomen und Elektronen, so muß man ihnen auch eine gewisse Dissoziation in diese zuschreiben, deren Betrag im umgekehrten Verhältnis zur Haftintensität steht. Es ist dann einleuchtend, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der entladenen Anionen mit dem Elektrodenmetall um so größer wird, je größer ihre Konzentration schon vor dem Stromdurchgang war, und es ergibt sich der oben angegebene Zusammenhang zwischen Passivierungsvermögen und Haftintensität. Anderseits ist nicht von der Hand zu weisen, daß gewisse Anionen bzw. ihre Zerfallprodukte einen vergiftenden Einfluß auf die katalytische Kraft des Elektrodenmetalls ausüben können. Hierfür scheint die bekannte Tatsache zu sprechen, daß z. B. Eisen, welches in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 passiviert ist, die

Passivität in Säure vom spez. Gew. 1,2 behält, in der es sich sonst unter Wasserstoffentwicklung auflöst.

Eine Berechtigung gibt der Zurückführung der Passivierung der Metalle auf ihre katalytische Wirksamkeit gegenüber der Wasserstoffverbrennung der in einer späteren Arbeit veröffentlichte experimentelle Nachweis, daß die katalytische Kraft der Metalle für die Wasserstoffverbrennung in der Reihenfolge *Ag*, *Pt*, *Cu*, *Pb*, *Zn*, *Sb*, *Sn*, *Fe*, *Cr* ab-, die Passivierbarkeit in gleicher Reihenfolge zunimmt.

Zur weiteren Prüfung der Theorie ist der Nachweis erforderlich, daß jedes Metall im aktiven und passiven Zustand eine verschiedene katalytische Wirkung auszuüben vermag. Nach Versuchen von W. A. Bone und R. V. Wheeler erhöht eine Vorbehandlung der katalytischen Oberfläche mit Wasserstoff die Geschwindigkeit der H_2-Verbrennung. Eine Beladung mit H_2 entspricht einer kathodischen Polarisation, also dem aktiven Zustand. Den vergiftenden Einfluß einer anodischen Sauerstoffbeladung bzw. Passivierung auf die Katalyse beweist Sackur durch das Experiment.

Die Abhängigkeit der H_2-Katalyse von der Gasbeladung des Metalls erklärt sich durch die Annahme, daß die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in der festen Metallphase vor sich geht, und die Gesetze der Reaktionskinetik ihre Gültigkeit haben.

Diese Sackursche Hypothese gibt Aufklärung über manche Punkte, z. B. die Aktivierung durch die Halogene, welche in den anderen Theorien keine befriedigende Erklärung finden. Doch die Bedenken, die ich gegen Fredenhagen und Muthmann und Frauenberger geltend gemacht habe, weiß auch sie nicht zu zerstreuen. Auch steckt in den Darlegungen von Sackur ein innerer Widerspruch, auf den zuerst Auerbach aufmerksam gemacht hat. Auerbach[1]) schreibt: „In den zum mindesten sehr anregenden Ausführungen von O. Sackur: ‚Die anodische Auflösung der Metalle und deren Passivität‘ scheint mir noch ein gewisser innerer Widerspruch zu liegen, dessen Diskussion vielleicht geeignet ist, zur Klärung der wichtigen Frage beizutragen. Sackur macht die sehr plausible Annahme, daß das Wesentliche des Anodenvorganges in allen Fällen nur die Entladung der Anionen sei:

$$A'' = A + 2\,\Theta.$$

Im ersten Teile seiner Überlegungen läßt nun Verfasser die ent-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 30, 1905.

ladenen Anionen direkt mit dem Metall der Anode reagieren, ohne daß eine Ionisation des Metalls vorausgeht:

$$A + Me = Me A \text{ usw.}$$

und betont, daß auf diese Weise die Schwierigkeit, unter Umständen minimale Ionenkonzentrationen annehmen zu müssen, in Wegfall kommt. Im zweiten Teile dagegen sucht Verfasser zur Erklärung der Passivitätserscheinungen nach einer für alle Fälle gemeinsamen Zwischenreaktion und findet dieselbe in der Verbindung der entladenen Anionen mit dem entladenen Wasserstoff, so daß also eine Ionisation des Anodenmetalls vorausgegangen sein muß:

$$Me + 2H^{\cdot} = Me^{\cdot\cdot} + H_2,$$
$$H_2 + A = AH_2, \text{ usw.}$$

Es kann nun in einem gegebenen Falle nur die eine oder die andere Auffassung richtig sein; die entladenen Anionen können nur entweder direkt mit dem Anodenmetall oder mit dem durch dieses entladenen Wasserstoff reagieren. Wenn man sich daher zu den Sackurschen Anschauungen bekennt, wird man untersuchen müssen, welchen Einfluß das Anodenmaterial und die Zusammensetzung des Elektrolyten zugunsten des einen oder anderen Vorganges ausüben können".

Wäre die Sackursche Hypothese imstande, alle hierin gehörigen Erscheinungen einheitlich zusammenzufassen, so könnte man ihr die Kompliziertheit und die Willkür der Grundannahmen, die durch keine experimentellen Ergebnisse gestützt werden, verzeihen, da dies aber nicht der Fall ist, so wird man sie ablehnen müssen. Trotzdem bedeutet die Theorie von Sackur gegen Fredenhagen und Muthmann und Frauenberger einen Fortschritt durch die Erkenntnis des eminenten Einflusses des Wasserstoffs. Eine kleine Modifikation in der Annahme ihrer Wirksamkeit und wir werden ein geschlossenes Bild von den Vorgängen haben, die bei der Aktivierung und Passivierung eine Rolle spielen. Den letzten Fortschritt verdanken wir der überaus geistreichen Arbeit von F. Foerster[1]).

Während bislang zur Erforschung der Passivitätserscheinungen und zum Zwecke ihrer Erklärung von allen Forschern das Ausbleiben bzw. die Verzögerung der nach dem Verhalten anderer Metalle zu erwartenden Aussendung von Ferroionen aus dem Metall beobachtet wurde, glaubte Foerster auch den umgekehrten Vorgang, die Abscheidung des metallischen Eisens aus Ferroionen durch Elektrolyse

1) a. a. O.

von im Wasser gelösten Ferrosalzen, in den Kreis seiner Beobachtungen und Betrachtungen hereinziehen zu müssen.

Ist die elektrolytische Metallabscheidung, zumal aus den Lösungen einfacher Salze des betreffenden Metalls, immer der gleiche, mit großer Geschwindigkeit verlaufende Prozeß, als welcher er bei Kupfer und Silber sicher erkannt ist, so genügt, wie in diesen Fällen, die Kenntnis des Gleichgewichtspotentials des Eisens gegen eine seiner Lösungen, um auch die zu seiner Abscheidung aus diesen Lösungen erforderlichen Potentiale ihrer ungefähren Lage nach zu kennen. Die Bestimmung des Gleichgewichtspotentials des Eisens hat sich nun schon als keineswegs immer gleich und sicher gezeigt, sondern sie wurde oft durch Passivitätserscheinungen gestört. In ihrem Auftreten erblickt zuerst Le Blanc den Ausdruck dafür, daß der Übergang des als passiv erscheinenden Metalls in seine Ionen eine kleine Geschwindigkeit besitzt. Die Frage lag nahe, ob nicht auch bei dem Vorgange der Entladung der Ferroionen zu metallischem Eisen beträchtliche Reaktionswiderstände zu überwinden seien, ob die Beziehungen der Potentiale, die er benötigt, zum Gleichgewichtspotential des Eisens in seinen Sulfat- und Chlorürlösungen nicht etwas anderes seien, als in den in dieser Hinsicht bisher meist studierten Fällen der elektrolytischen Metallabscheidung.

Als Formel für die Gleichgewichte der beiden zu untersuchenden Vorgänge setzt Foerster:

$$Fe \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 2\,\Theta.$$

„Der Vorgang im Sinne dieser Gleichung von links nach rechts verläuft an metallischem Eisen, wenn dieses den aktiven Zustand besitzt, der entgegengesetzte Vorgang ist der der elektrolytischen Eisengewinnung."

Zum Messen des Gleichgewichtspotentials benutzte Foerster zwei feine Eisenpulver.

Bei Beobachtung des Einflusses völlig neutraler 0,984-normaler Ferrosulfatlösung auf die Eisenpulver beobachtete Foerster bei Anstieg des Potentials von

$$\varepsilon_h = -0{,}396\,^{1)} \text{ Volt bis}$$
$$\varepsilon_h = -0{,}451 \text{ Volt}$$

in 119 Stunden, eine geringe, aber dauernde Wasserstoffentwicklung.

---

1) Das Vorzeichen entspricht hier nach Lutherscher Vorzeichengebung dem Ladungssinn der Elektrode. Ein Metallpotential, welches als tiefer oder als unter einem anderen liegend bezeichnet wird, ist edler, positiver als letzteres.

Bei frisch reduziertem feinem Eisenpulver wurde bei einem Fall des Potentials von

$$\varepsilon_h = -0{,}481 \text{ Volt auf}$$
$$\varepsilon_h = -0{,}467 \text{ Volt}$$

ebenfalls eine Wasserstoffentwicklung beobachtet, doch braucht der beobachtete Potentialrückgang nicht nur auf dem Entweichen von Wasserstoff zu beruhen, da die Konzentration der Ferroionen in der Lösung anfangs eine geringere war als später.

Eine Bestätigung dafür, daß dies an Eisenelektroden in Ferrosulfatlösung gemessene Potential wirklich dem Gleichgewicht

$$Fe \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 2\,\Theta$$

entspricht, ließ sich durch den Nachweis erbringen, daß es in der für dieses Gleichgewicht nach der Nernstschen Formel zu erwartenden Weise von der Konzentration der Ferrosulfatlösung abhängt. Aber auch unmittelbar kann der Nachweis erbracht werden, daß die an Eisenelektroden in Ferrosulfatlösungen gemessenen Potentiale der elektromotorischen Betätigung des Eisens entsprechen. Zu dem Zweck konstruierte Foerster nach dem Typus des Daniell - Elements das folgende

$$Cu/CuSO_4 - Fe/FeSO_4$$

Element; dasselbe verhielt sich genau wie das Daniellsche Element. „Es kann daher kein Zweifel bestehen, daß das so leicht zum Passivwerden neigende Eisen in luftabgeschlossener Ferrosulfatlösung sich ähnlich wie andere unedle Metalle, Kadmium oder Zink, elektromotorisch unter Aussendung von Metallionen zu betätigen vermag, daß also das von ihm in solcher Lösung angenommene Ruhepotential auf dem Vorgange:

$$Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2\,\Theta$$

beruht."

Zwischen dem Ruhepotential und dem Potential der arbeitenden Elektrode besteht der auffallende Unterschied von 0,09 Volt, der auf eine große Polarisierbarkeit der Eisenelektrode hinweist.

Im folgenden weist Foerster nach, daß wenn der Vorgang zwischen Eisen und Ferrolösung in der Aussendung von Ferroionen besteht, er auch in andern Fällen der gleiche ist.

Es fragt sich nun weiter, mit welcher Geschwindigkeit geht der Vorgang

$$Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2\,\Theta$$

vonstatten? Da, wie oben bewiesen, der Vorgang ein umkehrbarer ist und in chemischen Gleichgewichten eine geringe Geschwindigkeit des

einen Vorgangs auch eine geringe des anderen mit sich bringt, so kann man die Geschwindigkeit dieser Reaktion auch durch Messen der umgekehrten Reaktion der kathodischen Abscheidung des Eisens aus Ferroionen:

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2\,\Theta \rightarrow Fe$$

ermitteln. Foersters Untersuchungen ergaben, daß sie mit kleiner Geschwindigkeit vonstatten geht. Hieraus geht also hervor, daß reines Eisen nur langsam Ionen auszusenden vermag. Da aber in allen den Fällen, wo das Eisen aktiv ist, die Reaktion schnell erfolgt, so muß ein beschleunigender Katalysator eine Rolle spielen. Foerster kommt also zu dem den früheren Forschern entgegengesetzten Ergebnis: Das reine Eisen ist passiv, es wird aktiv durch einen Katalysator. Die Frage nach dem, die Ionenbildungsgeschwindigkeit im aktiven Zustand vergrößernden Katalysator beantwortet Foerster dahin, daß „der vom Eisen und seinen Verwandten aufgenommene Wasserstoff die Ursache ist, welche bei diesen Metallen den ‚aktiven' Zustand bedingt". Die Wahrscheinlichkeit für diese Annahme ist groß. Die Erfahrung lehrt, daß stets — von dem besonderen Falle der Einwirkung freier Halogene abgesehen —, wo Eisen oder seine Verwandten in den aktiven Zustand gelangen, Wasserstoff frei wird. Andrerseits weiß man, wie leicht Wasserstoff in statu nascendi von diesen Metallen aufgenommen wird. Der Annahme von Eisenwasserstoffverbindungen steht anscheinend nichts im Wege.

Im einzelnen gewinnen die Erscheinungen an Eisen nach der Foersterschen Theorie folgendes Bild: „Bringt man fein verteiltes Eisen, das zunächst noch wasserstofffrei ist, in eine luftfreie wäßrige Ferrosulfatlösung, so wird es gleich nach dem Eintauchen nur äußerst langsam Ferroionen aussenden, zunächst nur einen kleinen Teil des möglichen elektrolytischen Lösungsdrucks erreichen, also weit unter seinem Gleichgewichtspotential sich befinden. Immerhin wird es aber zugleich eine gewisse Menge Wasserstoffionen des umgebenden Wassers entladen, und sich mit einem Teil des abgeschiedenen Wasserstoffs oberflächlich legieren. Die dabei entstehende Wasserstofflegierung von anfangs nur sehr kleiner Konzentration vermag nun nach unsrer Annahme schneller Ionen auszusenden, als das reine Eisen, ihr Potential wird unedler, die Geschwindigkeit, mit welcher die weitere Abscheidung des Wasserstoffs und die Beladung des Eisens mit diesem erfolgt, wird größer; damit steigt die Konzentration des Wasserstoffs an der Eisenoberfläche, sowie sein Potential und seine Lösungsgeschwindigkeit immer weiter an, bis die Sättigung mit Wasserstoff erreicht ist.

Es gelingt zwar durch äußere Zwangsmaßnahmen eine stärkere Anreicherung des Wasserstoffs in Eisen zu erlangen, als der gedachten Sättigungsgrenze entspricht, z. B. in dem mit hoher Stromdichte aus Sulfatlösung niedergeschlagenen Elektrolyteisen, oder bei kathodischer Polarisation von Eisen in Kalilauge. Hört der Zwang auf, so ist es eine Folge der angenommenen Leichtigkeit, mit welcher Eisen-Wasserstofflegierungen reagieren, wenn sie rasch von selbst ihre zu hohe Wasserstoffionenkonzentration und ihr demgemäß zu unedles Potential auf die dem Gleichgewicht des Eisens mit der Lösung entsprechenden Werte unter Abgabe freien Wasserstoffs herabsetzen. Umstände, welche eine dauernde Verminderung der Wasserstoffbeladung hervorbringen, sind die Diffusion des Wasserstoffs in das Innere des Eisens und seine Wechselwirkung mit in der Lösung vorhandenen Oxydationsmitteln. Das Auftreten des passiven Zustandes unter oxydierenden Lösungen wird, wie es ja bei Salpetersäure längst bekannt ist, von der Konzentration der Oxydationsmittel abhängen, und um so mehr Zeit erfordern, je weniger sich diese Konzentrationen über ihren für das betreffende Oxydationsmittel erforderlichen Mindestwert erheben.

Geht aktives Eisen in eine wäßrige Lösung von selbst über, so geschieht es mit um so größerer Geschwindigkeit, je mehr sein Wasserstoffgehalt der Höchstkonzentration nahe kommt. Das Eisen bewirkt Wasserstoffentwicklung in saurer, in neutraler und als Pulver, selbst in alkalischer Lösung. Selbst anodische Polarisation verhindert schwach sie nicht, weil nicht alle Teile der Anodenoberfläche am Stromdurchtritt beteiligt sind. Sobald durch Steigerung der Stromdichte diesen Einflüssen nicht mehr genügend Zeit bleibt, auf das Eisen zu wirken, nimmt der Wasserstoffgehalt der in Lösung tretenden Schichten ab und damit die Geschwindigkeit, mit der das Eisen Ferroionen entsendet. Will man bei anodischer Polarisierung eine bestimmte Stromstärke jetzt durch das Eisen treten lassen, so muß man das Potential immer anodischer machen, bis es schließlich zur Sauerstoffentwickelung kommt.

Es ist nunmehr erklärlich, daß dies, je nach der Art der voraufgehenden Aktivierung, bei wechselnder Stromdichte bzw. bei konstanter Stromdichte in wechselnden Zeiten eintreten wird. Ebenso, daß die Passivierung an einer, im Augenblick des Eintauchens, schon anodisch polarisierten Elektrode leichter erfolgt, als wenn die gleiche Elektrode schon eine Zeitlang in dem Elektrolyten verweilt hatte, ehe die anodische Passivierung begann. Zum Schluß erklärt die Theorie den Einfluß der Temperatur auf die zur Passivierung notwendige Stromdichte und den Einfluß in der Lösung vorhandener Wasserstoffionen.

Nach Foersters Ansicht kann diese Selbstaktivierung des Eisens durch Oxydbeläge gestört werden. Diese Oxydbeläge kommen dadurch zustande, daß die von den oberflächlichen Eisenschichten in den Elektrolyten geschickten Ferroionen mit den ihnen hier begegnenden Anionen so schwer lösliche Verbindungen eingehen, daß diese sich auf den eben bloßgelegten tieferen Eisenschichten sofort festsetzen und sie an weiterer Wechselwirkung mit dem freiwerdenden Wasserstoff und dann mit der Lösung verhindern. Durch solche nach Habers Ansicht als schwach porös anzunehmende Niederschlagsüberzüge, wird also die Oberfläche des Eisens, welche zur Reaktion überbleibt, stark vermindert, und die insgesamt kleine Wasserstoffbeladung, welche an dem noch freibleibenden Metall zustande kommt, kann leicht z. B. dem Luftgehalt der Lösung erliegen.

„Für die Entstehung derartiger Überzüge kommen nur neutrale oder alkalische wäßrige Lösungen in Frage und von den Eisenverbindungen in erster Linie das Ferrohydroxyd."

Beim Angriff des Eisens durch reines Wasser geht Ferrohydroxyd in Lösung; ist kein Luftsauerstoff vorhanden, so wird das Wasser in der Nähe der Elektrode bald mit Ferrohydroxyd gesättigt sein, dies schlägt sich auf dem Eisen nieder und verhindert weitere Wasserzersetzung. Ist Luft zugegen, so oxydiert sie rasch das in Lösung gegangene Hydroxydul, es scheidet sich Oxyd aus, und dies verhindert eine Sättigung der Lösung mit Hydroxydul und Ausbildung eines zusammenhängenden Überzuges desselben auf dem Eisen. Der Luftsauerstoff begünstigt also mittelbar das Aktivbleiben des Eisens.

„Wird die Hydroxylionenkonzentration der Lösung gesteigert, so wird dadurch die Löslichkeit des Ferrohydroxyd so stark vermindert, daß es jetzt unmittelbar am Ort seiner Entstehung auszufallen und das Eisen zu überziehen vermag. Befindet sich jetzt Luftsauerstoff in der Lösung, so kann er so gut wie gar nicht mehr auf gelöstes, sondern nur noch auf gefälltes Hydroxydul wirken. Dies wird er jedenfalls tun, aber das so entstehende Oxyduloxyd wird weiter das Eisen bedecken und dann mit etwa vorhandenem aktivem Eisen in Wechselwirkung treten, ihm seine Aktivität nehmen und es passiv machen. So wirken die Lösungen der Alkalien — die verdünntesten und konzentriertesten ausgenommen — bei Luftzutritt passivierend auf das Eisen ein. Bei sehr hoher Konzentration vermögen dagegen die Alkalilösungen durch Komplexbildung Eisenhydroxydul zu lösen. Dann hört ihre passivierende Wirkung auf und eine stark aktivierende tritt an ihre Stelle."

Daß die Beschaffenheit der Oberfläche für die Passivität, die durch Alkaliwirkung erzielt ist, von Einfluß ist, ist einleuchtend. Massives Eisen von glatter Oberfläche ermöglicht eine gleichmäßige Ausbildung der Hydroxyduldecke; es treten daher hier die Wirkungen sehr schnell und durch kleine Sauerstoffmengen auf. Ist das aktive Eisen stark porös, so treten die Erscheinungen schwer ein, denn einerseits ist das Eisen besonders stark wasserstoffhaltig, also rasch löslich, andrerseits ist seine Struktur der Ausbildung einer zusammenhängenden Deckschicht sehr ungünstig. Eisenpulver bleibt daher unter Wasserstoffentwicklung aktiv in einer Alkalilösung, in der kompaktes Eisen auch nach kathodischer Polarisation schnell passiv wird.

Die hier erörterte Wirkung der OH' kann auch anderen Anionen zukommen, deren Ferroverbindungen sich durch besondere Schwerlöslichkeit auszeichnen. Die passivierende Wirkung der Zyankaliumlösung muß sicher auch auf die Bildung von Häuten aus schwer löslichen Zyaneisenverbindungen zurückgeführt werden, und die der Ferrozyankaliumlösungen ist wohl gänzlich dieser Ursache zuzuschreiben.

„Die Aussendung der Ionen von kleinster Wertigkeit aus Eisen oder seinen Verwandten kann anscheinend auch auf anderem Wege als durch den katalytischen Einfluß von Wasserstoffbeladungen des Eisens eine beträchtliche Beschleunigung erfahren; dies scheint der Fall zu sein, wenn in der Lösung zur Aufnahme negativer oder zur Abgabe positiver Ladungen sehr bereite Stoffe vorhanden sind, wie z. B. die Halogene oder Ferriionen. Daß jene die Auflösung passivierbarer Metalle sehr befördern, ist wohl bekannt; man weiß z. B., wie leicht Eisen, Nickel oder Kobalt von Jodjodkaliumlösungen aufgenommen werden. Auch bei diesem Einfluß der freien Halogene handelt es sich wohl in erster Linie um Beseitigung von Reaktionswiderständen, denn der erhöhten Triebkraft des Systems kann an sich diese Wirkung nicht zugeschrieben werden, weil ja eine solche Erhöhung z. B. bei anodischer Polarisation in Sauerstoff entwickelnder Lösung oder bei Berührung mit sauerstoffhaltigen Oxydationsmitteln gerade die entgegengesetzte Wirkung hat. Diese Erörterung bedeutet selbstverständlich nur eine Umschreibung der Art der Einwirkung der Halogene auf passivierbare Metalle; sie soll hier nur andeuten, in welcher Weise diese Erscheinungen sich in den Rahmen der vorliegenden Betrachtungen etwa einordnen lassen.“

Die für Eisen und seine Verwandten aufgestellte Theorie gilt mutatis mutandis auch für die anderen passivierbaren Metalle. Die verschiedene Aufnahmefähigkeit der Metalle für aktivierenden Wasserstoff

bedingt eine Verschiedenheit in der Neigung zur Annahme des passiven Zustandes.

Wie Haber steht auch Foerster auf dem Standpunkt, daß zur Deutung des Verhaltens des Eisens in alkalischen Lösungen die Annahme einer Mitwirkung von Oxydhäuten nicht zu umgehen ist. Foerster sieht indessen in den Oxydbelägen nur eine mittelbare Veranlassung dafür, daß Eisen in lufthaltiger Alkalilauge passiv werden kann, während nach der Oxydtheorie diese Annahme eine ausreichende Deutung enthält. Nach Foerster genügt für den Eintritt der Passivität die Verhinderung der Aktivierung durch in das Eisen übertretende Wasserstoffbeladungen. Auch auf Eisen, das in saurer Lösung passiv geworden ist, nimmt Foerster Oxydbeläge an, doch sind diese im Gegensatz zu den Oxydbelägen in alkalischer Lösung, als Folgewirkungen der Passivität anzusehen.

Da für wasserstofffreies und wasserstofflegiertes Eisen eine Ändederung des Reflexionsvermögens der Oberfläche nicht zu erwarten ist, die zwangsweise Passivierung kompakten Eisens in alkalischer Lösung durch anodische Polarisation aber nur eine etwa vorhandene Wasserstoffbeladung zu vernichten braucht, steht die Theorie von Foerster in Einklang mit dem Befund von Müller und Koenigsberger, trotzdem er bei längerer Dauer der anodischen Polarisation die Annahme einer Ausbildung von Oxydbelägen für unvermeidlich hält.

In den leitenden Ideen trete ich dieser Foersterschen Vorstellung vollkommen bei, da meine eigenen zum größten Teil rein physikalischen Untersuchungen mich zu dem gleichen Ergebnis brachten. Auch ich bin der Ansicht, daß der aktive Zustand durch einen beschleunigenden Katalysator herbeigeführt wird, und zwar lehren meine Untersuchungen, daß nicht Wasserstoff als solcher, sondern nur ionisierter Wasserstoff die aktiven Potentiale bedingt. Inwieweit der Wasserstoff mit dem Metall reagiert, lasse ich dahingestellt, ebenso in welcher Weise sich der Wasserstoff katalytisch betätigt; da das Experiment hierüber Aufschluß nicht gibt, ist man auf eine Hypothese angewiesen.

Betreffs der Passivierung in Alkalien kann ich der Ansicht von Foerster nicht beitreten. Ich glaube, daß die Hydroxylionen nicht mit den Metallen, sondern mit dem in den Metallen gelösten Wasserstoff reagieren. Ist infolge dieser Reaktion die Oberfläche des behandelten Metalls wasserstofffrei geworden, so zeigt das Metall das edle passive Metall, das den wasserstofffreien Metallen zukommt und verhält sich wie ein Edelmetall. — Die Hydroxylionen reegieren also zunächst nicht

mit dem Metall, sondern polarisieren es. — Die Oberfläche des Metalls kann nun durch äußere Belegung mit H wieder mit diesem Gas angereichert werden oder dadurch, daß Wasserstoff aus dem Innern nach der Oberfläche hindiffundiert. Zugunsten dieser Auffassung sprechen 1. die Versuche von Konen und Jungjohann[1]), daß alle Metalle, vor allem aber Eisen, stets Wasserstoff in großen Mengen enthalten, von dem besonders Eisen nie ganz befreit werden kann; 2. der an späterer Stelle von mir erbrachte experimenentelle Nachweis, daß Eisen für Wasserstoff stark durchlässig ist, und 3. der Befund von Müller und Koenigsberger[2]), die auch nach anodischer Polarisation von Metallen in Lösungen nie eine oxydische Decke beobachteten. — Zudem hat auch diese Auffassung die gleichen Vorzüge wie die Foerstersche.

Für die Annahme von Foerster, daß die Metalle im passiven Zustand rein sind und nicht im aktiven, spricht auch der Befund Heathcotes, der nachwies, daß der passive Zustand bestehen bleibt, solange nicht aktivierende Einflüsse sich geltend machen.

Fassen wir die Hauptergebnisse der Foersterschen Theorie noch einmal zusammen, so lauten sie ungefähr folgendermaßen: Die passiven Zustände entsprechen den reinen Metallen, nur in alkalischen Lösungen wird der passive Zustand noch durch eine Oxydhaut mittelbar bedingt; hier spielt also die Oxydhaut noch eine Rolle.

Durch den Katalysator Wasserstoff wird die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert, die aktiven Metalle sind somit Metallwasserstofflegierungen.

Überblickt man noch einmal zum Schluß die Hauptarbeiten, welche die Reaktionsgeschwindigkeitstheorie stützen, so erkennt man deutlich den Fortschritt. Während Le Blanc ganz allgemein die Passivierungserscheinungen auf eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit zurückführte, stellten die Nachfolger speziellere Hypothesen über die Art und Weise auf, weswegen im einen Fall das Metall so träge und im zweiten Fall so schnell reagiert. Drei Wege boten sich hier: entweder konnte man den aktiven Zustand der Metalle als den normalen ansehen, dann mußte man den passiven Zustand zu erklären suchen. Oder wenn man annahm, daß die reinen Metalle passiv seien, so galt es den aktiven Zustand zu erklären. Oder schließlich konnte man das mittlere Potential als das normale ansehen, dann galt es den Grund sowohl für den aktiven als auch für den passiven Zustand anzugeben. Fredenhagen

1) Verh. d. D. phys. Ges. 12, 154, 1910.
2) a. a. O.

und **Muthmann** und **Frauenberger** beschritten den ersten Weg; sie halten den aktiven Zustand für den dem reinen Metall eigentümlichen, und suchen den passiven Zustand durch Sauerstoffbeladungen bzw. Sauerstofflegierungen zu erklären. **Foerster** stellt die zweite Annahme an die Spitze seiner Betrachtungen. Nach ihm ist das reine Metall passiv, wird aber durch Wasserstoff aktiv. Die dritte Annahme ist niemals geprüft worden.

Um eine Entscheidung zwischen diesen drei Theorien zu treffen, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, über die im folgenden kurz berichtet werden soll.

VII. Eigene Untersuchungen.

Bei meinen eigenen Untersuchungen, welche sich vorläufig nur auf Eisen und Nickel erstrecken, leitete mich zunächst der folgende Gedanke. Die vielen Einwände, welche gegen die Wertigkeitstheorie erhoben sind, machen die Annahme überaus unwahrscheinlich, daß wir im aktiven und passiven Zustand zwei verschiedene Modifikationen der Metalle vor uns haben. Auch die Oxydtheorie vermag, wie im vorhergehenden gezeigt, keine Erklärung für alle in Betracht kommenden Erscheinungen zu geben. Schließt man diese beiden Hypothesen infolge ihrer Unwahrscheinlichkeit aus, so bleibt nur die Reaktionsgeschwindigkeitstheorie übrig. Die letztere ist in der Form, wie sie von **Le Blanc** aufgestellt, keine Theorie im eigentlichen Sinne des Wortes, sondern nur ein Ausdruck der beobachteten Tatsachen. Es fehlt die Erklärung dafür, weswegen ein und dasselbe Metall in dem einen Fall so aktiv, im andern inaktiv ist. Der Grund hierfür können Katalysatoren sein. Da die Katalysatoren je nach ihrer Natur eine Reaktion entweder beschleunigen oder verzögern, so gilt es, wenn man die **Le Blanc**sche Theorie weiter ausbauen will, zunächst festzustellen, mit welchem von diesen beiden Fällen wir es bei der Passivität zu tun haben, oder mit anderen Worten, es gilt zunächst zu ermitteln, ob das Metall im reinen Zustand aktiv ist und durch einen verzögernden Katalysator passiv wird, oder umgekehrt, ob das reine Metall passiv ist und nur durch einen beschleunigenden Katalysator reaktionsfähig wird.

Zur Entscheidung dieser Frage ging ich zunächst von der Hypothese aus: das Metall ist im reinen Zustand aktiv; durch einen bei der Reaktion auftretenden verzögernden Katalysator wird es passiv. Der letztere kann entstehen 1. dadurch, daß irgendeine Verunreinigung des Metalls sich mit dem Elektrolyten umsetzt, und hierbei sich

ein verzögernder Katalysator bildet; 2. dadurch, daß nach Umsatz zwischen dem Elektrolyten und dem reinen Eisen ein neuer verzögernder Stoff entsteht.

Versuchsanordnung.

Ich benutzte zur Entscheidung dieser Frage zunächst die von Fredenhagen[1]) benutzte Anordnung.

a ist eine Platinelektrode von 3 × 4 cm Oberfläche, *b* die zu polarisierende Elektrode und *c* eine Normalelektrode, gegen die das Potential der zu passivierenden Elektrode bestimmt wurde. Die Potentialmessung geschah in bekannter Weise mit Hilfe des als Nullinstrument dienenden Galvanometers *d* und der Meßbrücke *ef*. Die zur Polari-

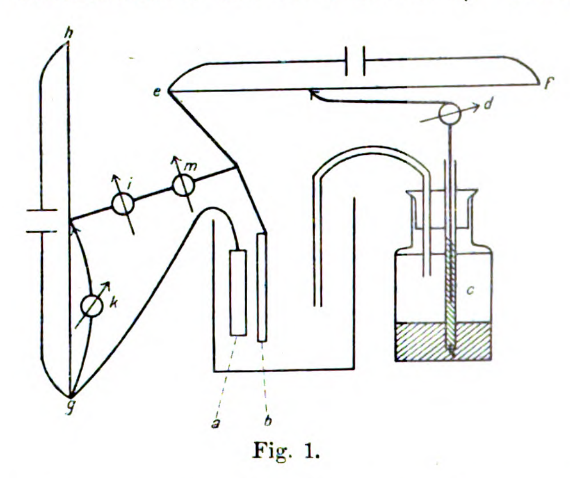


Fig. 1.

sation der zu beobachtenden Elektroden nötige Spannung wurde von der Brücke *gh* abgenommen. Das Galvanometer *i* maß den in dem Stromkreis *l*, *i*, *b*, *a*, *g* fließenden Polarisationsstrom. Die beiden Deprez-d'Arsonval-Galvanometer *d* und *i* hatten eine Empfindlichkeit von

$$2 \cdot 10^{-9} \text{ bzw. } 2{,}5 \cdot 10^{-7}.$$

Bei den meisten Untersuchungen wurde die Empfindlichkeit von *i* durch geeignete Nebenschlüsse herabgesetzt. Zur direkten Messung des Polarisationsstroms war zeitweilig ein Präzisionsamperemeter *m* von Siemens & Halske eingeschaltet.

Die verwandte Normalelektrode war vom Quecksilber-Kalomeltypus, hergestellt nach Angaben von Ostwald mit 1-normaler KCl-Lösung

1) Z. f. phys. Chemie **63**, 15, 1908.

beschickt. Die Spannung wurde zu 0,56 Volt angenommen. Zur Vermeidung des Einflusses der Diffusion war in der Anordnung noch ein, in der Zeichnung ausgelassenes Zwischengefäß, das ebenfalls mit 1-normaler KCl-Lösung beschickt war und das durch mit Wattebäuschen versehene Kapillare mit dem Elektrodengefäß und der Normalelektrode verbunden war.

Resultate.

Mehrere Beobachtungsreihen mit technischem und elektrolytischem Eisen und Nickel lehrten übereinstimmend, daß feste Verunreinigungen das elektromotorische Verhalten des Eisens nicht beeinflussen. Der Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand und umgekehrt erfolgte bei den unreinen und reinen Metallen bei einer gleichen Polarisationsspannung, auch waren die Potentiale der polarisierten Elektroden die gleichen. Das Resultat dieser Untersuchungen steht im Einklang mit dem Befund anderer Forscher.

Bleiben wir noch weiter auf dem Boden der eingangs aufgestellten Hypothese, nach der das reine Metall aktiv ist und nur durch einen verzögernden Katalysator passiv wird. Da durch Umsatz des Elektrolyten mit einer Verunreinigung kein verzögernder Katalysator entsteht, so bleibt nur die Möglichkeit übrig, daß durch die Reaktion mit dem reinen Eisen ein neuer verzögernder Katalysator sich bildet.

Nimmt man an, daß in allen Fällen ein und derselbe Stoff die Änderung des elektromotorischen Verhaltens der passivierbaren Metalle bedingt, eine Annahme, welche die in allen Fällen gleiche Wirkung berechtigt erscheinen läßt, so kann man, bei der vorher gemachten Voraussetzung, daß wir im aktiven Zustand das reine Metall haben, von vornherein eine Reihe der bei der Passivierung neu entstehenden Körper ausschalten. So können Stickstoffverbindungen des Sauerstoffs nicht in Frage kommen, die event. bei der Passivierung durch HNO_3 eine Rolle spielen usw.

Es bleiben übrig Sauerstoff, naszierender Sauerstoff, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd.

Ich habe zunächst Wasserstoffsuperoxyd und Ozon auf ihre Wirksamkeit untersucht. Von Ozon hat Hallwachs[1]) nachgewiesen, daß es in den Metallen stark aufgenommen werden kann ohne zu oxydieren. Da ein mit Ozon beladenes Metall sich wie eine Sauerstoffelektrode verhalten, also alle Erscheinungen der Passivität zeigen würde, so lag die Vermutung nahe, daß dies der wirksame Stoff sei.

1) Phys. Zeitschr. 5, 489, 1904.

Versuche mit Wasserstoffsuperoxyd an Eisen und Nickel zeigten übereinstimmend, daß es selbst bei hoher Konzentration (3 ccm H_2O_2 von 30 Gewichtsproz. auf 100 ccm H_2SO_4 1-normal), die Metalle nicht in den passiven Zustand überzuführen vermochte. Wohl wurde das Potential der Elektroden edler durch eine Zugabe von H_2O_2, auch wirkte die Anwesenheit von H_2O_2 konservierend auf das passive Potential ein, doch vermochte H_2O_2 den Metallen in der angewandten Konzentration nicht jene edlen Potentiale zu geben, die den passiven Zustand charakterisieren. Da bei der Elektrolyse eventuell entstehendes H_2O_2 sicher nicht in höherer Konzentration in dem Elektrolyten entsteht, kann also H_2O_2 nicht derjenige Stoff sein, der die Passivität bedingt.

Die Versuche mit Ozon führten zu dem gleichen Ergebnis. Selbst ein ständiger starker Ozonstrom vermochte das Potential sowohl einer Eisen- wie Nickelelektrode nur wenig edler zu machen. Da nicht einmal ein konservierender Einfluß des Ozons auf die passiven Potentiale beobachtet wurde, ist klar, daß auch Ozon sicher nicht der Stoff sein kann, der die edlen passiven Potentiale bedingt. Beide Stoffe gleichzeitig angewandt, zeigten zwar eine Steigerung der Wirkung gegenüber dem Einfluß jedes einzelnen Stoffes, doch gelang es auch so nicht, die dem passiven Zustand zukommenden edlen Potentiale zu erzielen.

Potentialabfall an anodisch polarisierten Elektroden.

Unter den oben gemachten Voraussetzungen könnte also allein noch der Sauerstoff als wirksames Agens in Frage kommen. Um zu entscheiden, ob die Passivität die Folge einer Sauerstoffpolarisation sei, beobachtete ich den Potentialabfall an verschiedenen polarisierten Elektroden. Cu_2O-, PbO_2-, MnO_2- sowohl wie Platinsauerstoff- und Platinwasserstoffelektroden machte ich zum Gegenstand meiner Untersuchungen. Es zeigte sich in allen Fällen, daß der Potentialabfall nach Aufheben der Polarisationsspannung allmählich und nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten vonstatten ging, daß also eine Sauerstoffpolarisation ganz allmählich verschwindet.

Ganz anders verhalten sich Chrom, Nickel und Eisen. Wenn auch je nach der Konzentration und Natur des Elektrolyten der Übergang aus dem passiven in den aktiven Zustand verschieden schnell erfolgte, so zeigten die Metalle doch insofern ein übereinstimmendes Verhalten, als die Umwandlung außerordentlich rasch vonstatten ging. In verdünnter Schwefelsäure verschwand bei Eisen, Nickel und Chrom die

Passivität sogar so schnell, daß die Messung eines Zwischenpotentials zwischen den beiden Zuständen nicht möglich war. Die Erscheinung machte in allen diesen Fällen den Eindruck, als ob man es hier mit explosionsartigen Vorgängen zu tun habe.

Zieht man in Betracht, daß in den Fällen, wo eine Sauerstoffbeladung sicher nachgewiesen ist, das Entweichen dieses Gases von der Oberfläche des Metalls anders verläuft, als beim Übergang eines passiven Metalls in den aktiven Zustand, berücksichtigt man ferner, daß selbst dann, wenn die Gegenwart des Sauerstoffs ausgeschlossen ist (vgl. den Versuch von Hittorf mit Chrom in *HJ*), ein Metall passiviert werden kann, so wird man die Annahme, daß Sauerstoff, sei es als Legierung, sei es als Beladung der Oberfläche, die Ursache der Passivität sei, als sehr unwahrscheinlich ansehen. Weitere Gründe gegen diese Hypothese werde ich später anführen (Versuche beim Glühen in Stickstoff und Wasserstoff).

Aus den bisher mitgeteilten Versuchen geht somit hervor, daß die Annahme, daß das reine Metall aktiv ist und durch einen Katalysator passiv wird, durch die Versuche keine Stütze erfährt.

Wir stellen daher jetzt die entgegengesetzte Hypothese an die Spitze: Das reine Metall ist passiv, es wird aktiv durch einen Katalysator.

Es ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß dieser Katalysator Wasserstoff ist. Einmal ist bekannt, daß alle Metalle Wasserstoff in großen Mengen aufzunehmen vermögen und auch fast stets enthalten. Ebenso ist bekannt, daß die passivierbaren Metalle stets dann aktiv sind, wenn sie kathodisch mit Wasserstoff beladen werden.

Um diese Hypothese zu prüfen, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, über die im folgenden berichtet werden soll.

Nachweis, daß durch Entfernen des Wasserstoffs das Metall passiv wird.

Aus der eben skizzierten Hypothese folgt, daß ein aktives Metall durch Entfernen des Wasserstoffgehalts passiv werden muß. Der Wasserstoff läßt sich aus dem Metall treiben:

a) durch Glühen,
b) durch Oxydation oder auch durch andere chemische Reaktionen.

Hiernach war also zu erwarten, daß gewöhnliches Eisen und Nickel, die bekanntlich stets beträchtliche Mengen *H* enthalten und daher aktiv

sind, durch starke Hitze, wodurch der Wasserstoff ausgetrieben wird, in den passiven Zustand übergehen würden.

Die Prüfung geschah zunächst in der Weise, daß Eisen- und Nickelstäbe, die in Quarzröhre eingekittet waren, in Stickstoff geglüht wurden.

Nach dem Abkühlen wurde dann ihr Potential, ohne daß vorher Luft hinzugetreten war, in der schon früher benutzten Anordnung bestimmt.

Tabelle I.

Metall: Eisen. Elektrolyt: $^1/_{10}$-norm. *KOH*. Erhitzt in Stickstoff.

Potential *Fe/KOH* in Volt	Art der Behandlung
— 0,0678	schwach abgeschmirgelt
— 0,0274	stark „
— 0,0812	Luftpotential
— 0,1270	erhitzt bis etwa 400° C in Stickstoff
— 0,2414	„ „ zur Rotglut in „
— 0,2396	„ „ „ Weißglut in „

Durch Glühen in Stickstoff erzielt man eine starke Passivierung. Nach den früheren Theorien findet diese Passivierung in Stickstoff keine Erklärung, während sie sich zwanglos in die neue Vorstellung einordnet.

Aus der Hypothese folgt weiter, daß beim Glühen in *H* Eisen und Nickel aktiver werden müssen, da bekanntlich beide Metalle, vor allem Eisen, beträchtliche Mengen dieses Gases aufzunehmen vermögen. Die Versuche bestätigen dies.

Tabelle II.

Metall: Eisen. Elektrolyt: $^1/_{10}$-norm. *KOH*. Erhitzt in Wasserstoff.

Potential *Fe/KOH* in Volt	Art der Behandlung
— 0,1694	Luftpotential
— 0.0972	abgeschmirgelt
— 0,0874	erhitzt bis etwa 400° C in Wasserstoff
+ 0,0150	„ „ zur Rotglut „ „
— 0,0254	„ „ „ Weißglut „ „

Die durch Glühen in Wasserstoff erzielte Aktivierung erreicht eine Höhe von 0,1844 Volt. Aus dieser und anderen Beobachtungsreihen ergibt sich, daß beim Glühen in *H* das Eisen stark aktiviert wird, er-

hitzt man aber bis zur Weißglut und läßt dann schnell abkühlen, so nimmt das Potential wieder ab. Dies Ergebnis erklärt sich aus der Theorie leicht. Beim Erhitzen bis zur Rotglut nimmt das Eisen beträchtliche Mengen H auf und wird dadurch aktiv; steigert man aber die Temperatur bis zur Weißglut, so tritt zu gleicher Zeit die entgegengesetzte Reaktion, nämlich das Austreiben des H aus dem Eisen ins Spiel. Überwiegt der letztere Vorgang, wie das tatsächlich der Fall ist, so wird das Eisen passiver. Dies Ergebnis ist mit der Oxyd- und Wertigkeitstheorie ganz unvereinbar.

Nickel verhält sich ähnlich wie Eisen, nur sind wegen der geringeren Aufnahmefähigkeit dieses Metalls für Wasserstoff die Erscheinungen nicht so ausgeprägt wie beim Eisen.

Nachweis, daß nur Wasserstoffionen aktivieren.

Nachdem durch die vorhergehenden Versuche es wahrscheinlich gemacht ist, daß der Wasserstoff der beschleunigende Katalysator ist, erhebt sich die Frage, ob das Wasserstoffmolekül oder das Wasserstoffion das wirksame Agens ist. Um dies zu entscheiden, benutzte ich die folgende Anordnung, die hauptsächlich das Ziel verfolgte, das Metall zu untersuchen, ohne daß es mit der Luft in Berührung kam.

Die eingekitteten Nickelstäbe A und B wurden auf 4 cm aneinandergebracht. Das Gefäß G enthielt den Elektrolyten. Waren die Metallstäbe in dem betreffenden Gas behandelt, wurde das Gefäß evakuiert und durch den Hahn H_1 die Flüssigkeit in die Röhre eingelassen. Alles Weitere läßt die Figur erkennen. Das Potential wurde wieder gegen die stets benutzte Normalelektrode nach dem Poggendorffschen Kompensationsverfahren bestimmt.

A. Wirkung von molekularem Wasserstoff.

Das Eisen wurde $^1/_2$ Stunde in Wasserstoffatmosphäre belassen, ohne der Einwirkung des Funkens ausgesetzt zu werden.

Tabelle III.

Metall: Eisen. Gas: molek. Wasserstoff. Elektrolyt: $^1/_{10}$-norm. KOH.

Anode: Potential Fe/KOH in Volt	Kathode: Potential Fe/KOH in Volt
vor dem Versuch	
— 0,1066	— 0,1134
nach dem Versuch	
— 0,1094	— 0,1122

Der Versuch lehrt, daß molekularer Wasserstoff das Potential nicht wesentlich beeinflußt. Die geringe Änderung des Potentials, die nach zwei verschiedenen Richtungen hin erfolgt, kann nicht dem Einfluß des Gases zugeschrieben werden, da sie ja sonst nach einer Richtung hin hätte erfolgen müssen. Zudem ist der Be-

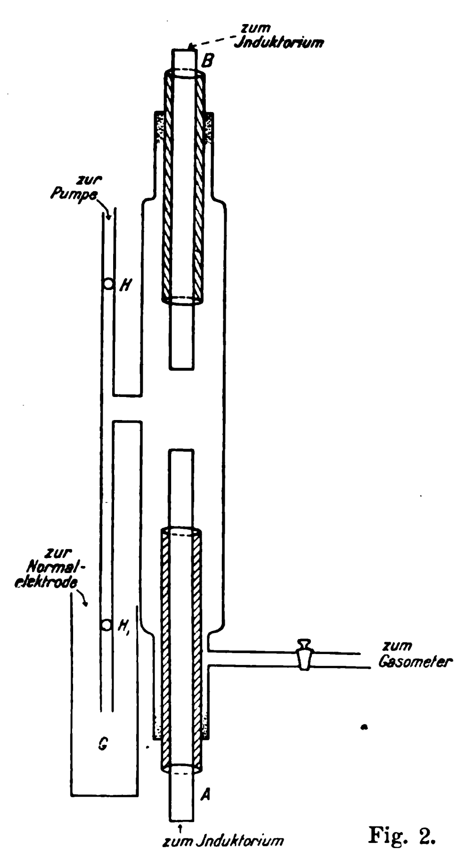


Fig. 2.

trag der Änderung so klein, daß man dieselbe nicht zu berücksichtigen braucht.

Ein analoger Versuch beim Nickel zeigte dasselbe Ergebnis.

B. Funkenentladungen.

Zur Erzeugung des Funkens benutzte ich ein großes Induktorium. Bei jedem Versuch ließ ich den Funken eine halbe Stunde überspringen.

Tabelle IV.

Metall: Eisen. Gas: Wasserstoff. Elektrolyt: $^1/_{10}$-norm. *KOH.*

Anode: Potential *Fe/KOH* in Volt	Kathode: Potential *Fe/KOH* in Volt
vor dem Versuch	
— 0,0416	— 0,0544
nach dem Versuch	
+ 0,0868	+ 0,1084

Der Funke veranlaßt in Wasserstoff eine starke Aktivierung, die an der Kathode etwas größer ist als an der Anode.

Die Aktivierung war beim Nickel eine geringere, doch war nach den früheren Versuchen an Nickel eine starke auch nicht zu erwarten.

Die Versuche wurden analog den Versuchen mit Wasserstoff mit Stickstoff wiederholt.

Tabelle V.

Metall: Eisen. Gas: Stickstoff. Elektrolyt: $^1/_{10}$-norm. *KOH.*
Funkenentladung $^1/_2{}^h$.

Anode: Potential *Fe/KOH* in Volt	Kathode: Potential *Fe/KHO* in Volt
vor dem Versuch	
— 0,0736	— 0,0358
nach dem Versuch	
— 0,1118	— 0,1778

Aus der Tabelle ergibt sich, daß der Funke in *N* Eisen passiviert. Die Passivierung an der Anode ist geringer, an der Kathode dagegen ist sie nicht unbedeutend.

In Luft ließen sich eindeutige Resultate nicht erzielen, da sich Stickoxyde bildeten, welche das Eisen angriffen.

Zusammengefaßt, bekunden die Untersuchungen dieses Abschnitts:

1. die Anwesenheit molekularen Wasserstoffs bedingt weder bei Eisen noch bei Nickel eine wesentliche Änderung des Potentials;

2. bei beiden Metallen bewirkt der Funke in Wasserstoff eine Aktivierung, in Stickstoff eine Passivierung.

Da der Funke Wasserstoff dissoziiert, so folgt hieraus, daß nur das Wasserstoffion wirksam ist.

C. Einfluß des Glimmstroms in Wasserstoff und Stickstoff.

Dies Ergebnis wurde durch weitere Versuche bestätigt. Bekanntlich findet bei der Glimmentladung eine starke Ionisation statt; es war daher zu erwarten, daß Eisen und Nickel im Glimmstrom in einer H-Atmosphäre außerordentlich stark aktiviert würden. Die Versuche bestätigen diese Voraussetzung.

D. Aktivieren durch Ionen in wäßrigen Lösungen nach Muthmann und Frauenberger.

Als letzten Beweis für die aktivierende Wirkung ionisierten Wasserstoffs verweise ich auf das Resultat einiger Versuche von Muthmann und Frauenberger, die eine Aktivierung in wäßrigen Lösungen erzielten[1]).

Schon F. Foerster hat wahrscheinlich gemacht, daß die von Muthmann und Frauenberger gemessenen, durch mechanische Reinigung erzielten hohen Potentiale zu groß gemessen sind.

Als höchste durch Abschmirgeln auf einer Drehbank erzielte Potential maß ich:

$$Fe/FeSO_4 = +\ 0{,}16 \text{ Volt}$$
$$Ni/NiSO_4 = +\ 0{,}06 \text{ Volt.}$$

Es liegen sonach die, durch mechanische Reinigung erzielten aktiven Potentiale wesentlich tiefer, als die durch kathodische Polarisation in reinem Wasser gewonnenen, welche entschieden dem Einfluß des Wasserstoffions zuzuschreiben sind.

Nachweis, daß beim Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand + Wasserstoffionen entweichen.

Im vorhergehenden ist nachgewiesen worden, daß positive H-Ionen die Aktivität bewirken. Es fragt sich nun, in welchem Zustand befindet sich der Wasserstoff in Eisen, in ionisiertem oder in molekularem. Wir sahen, daß das Metall durch Erhitzen passiv wird; läßt sich nun nachweisen, daß hierbei + H-Ionen entweichen, so ist damit der Beweis geführt, daß der Wasserstoff im Ionenzustand in Eisen gelöst ist. Löst sich der Wasserstoff dagegen als Molekül auf, so wird er beim Entweichen keine Ladung mit sich führen.

Elster und Geitel[2]) fanden bei umfangreichen Untersuchungen über Flammenelektrizität unter mehrfach veränderten Versuchsbedin-

1) Vgl. diese Arbeit S. 140 u. f.
2) Wiener Ber. Abt. IIa, 97, 1888.

gungen, daß ein glühender Körper sowohl sich selbst, wie in die Nähe gebrachte Leiter elektrisiert, und zwar wurde der in die Nähe gebrachte Leiter im entgegengesetzten Sinne elektrisiert. In Luft, in O, in CO_2 und Leuchtgas lud sich der Körper selbst negativ, in Wasserstoff dagegen positiv bei genügend hoher Temperatur. Diese Beobachtung spricht zugunsten der Auffassung, daß der Wasserstoff als Ion in Metall gelöst ist. In Luft, O, CO_2 und Leuchtgas nämlich entsenden die Metalle positive H-Ionen, sie werden dadurch selbst ärmer an positiven Ionen, laden sich also negativ, während der in die Nähe gebrachte Leiter durch Aufnahme der $+$ H-Ionen seine positive Ladung erhöht. In Wasserstoff ist der Vorgang ein umgekehrter. Das Metall nimmt $+$ H-Ionen auf, wird also positiver.

Ich wiederholte diese Untersuchungen von Elster und Geitel für Eisen und Nickel, für welche Metalle nur wenige Beobachtungen vorlagen, erweiterte ferner die Versuche dahin, daß ich die verwandten Glühdrähte mit Wasserstoff belegte, einmal, indem ich den Funken eines Induktoriums durch eine Röhre mit Wasserstoff schickte, in der sich der Glühdraht befand, zu zweit dadurch, daß ich den Draht zur Kathode eines Stromes in sehr verdünnter Lauge machte.

Die Anordnung war der von Elster und Geitel benutzten ähnlich.

Die Versuche wurden in der mannigfachsten Weise variiert; stets ergab sich, daß das geglühte Eisen und Nickel eine positive Ladung abgab.

Belegen von Eisen und Nickel mit H-Ionen durch Funken eines Induktorium-Eisens.

Ist die Annahme richtig, daß die positive Ladung auf die Abgabe positiver H-Ionen zurückzuführen ist, so muß nach dem Belegen mit H-Ionen die durch Glühen entweichende positive Ladung eine größere sein. Um sicher zu gehen, daß anderweitige Einflüsse keine Rolle spielen, benutzte ich denselben Draht zweimal. Zuerst wurde der Draht in Wasserstoff geglüht und beobachtet, darauf derselbe Draht zum zweiten Versuch benutzt, wobei der Funke angewandt wurde. Ich bezeichne die Versuchsreihen mit a und b. Unter Ladung steht die von dem Elektrometer nach der betreffenden Zeit angezeigte Ladung.

Tabelle VIa.

Stahldraht von 0,3 mm Dicke geglüht mit 5,5 Amp. in Wasserstoff. Der Draht war gelbglühend.

Ladung berechnet in Volt 10^{-2}	Zeit in Minuten
0	0
63	1
98,25	2
122,25	3
138,75	4
150	5
157,5	6
163,5	7
168	8
171	9
172,5	10
174	15
168	25
149,25	40
145,5	60
139,5	180
133,5	240

Der Ausschlag des Elektrometers entsprach einer positiven Ladung.

Die Gelbglut war etwas heller als bei a. Da der Widerstand des Systems keine Änderung erfuhr, muß der Widerstand des Glüh-

Tabelle VIb.

Ladung berechnet in Volt 10^{-2}	Zeit in Minuten
0	0
94,9	1
118,9	2
131	3
138,25	4
144	5
147	6
149,25	7
150,75	8
151,5	9
151,5	10
150,75	15
149,25	25
143,25	35
138,25	45
133,5	60
127,5	90
121,5	120

Das Elektrometer lud sich positiv.

drahtes sich etwas geändert haben, doch muß die Änderung des Widerstandes im Vergleich zum Gesamtwiderstand eine geringe sein, da eine Änderung der Einstellung des Amperemeters nicht beobachtet wurde.

Tabelle VIIa.

Stahldraht von 0,28 mm Dicke geglüht in Luft mit 3,1 Amp. Der Draht zeigt helle Rotglut.

Ladung berechnet in Volt 10^{-2}	Zeit in Minuten
0	0
15	1
22,5	2
35,25	3
42,75	4
49,5	5
56,25	6
63	7
69,75	8
76,25	9
81,5	10
110	15

Der Ausschlag des Elektrometers entsprach wieder einer positiven Ladung.

Tabelle VIIb.

Derselbe Stahldraht von 0,28 mm Dicke eine halbe Stunde zur Kathode in $^1/_{10}$-normaler *KOH*-Lösung gemacht bei 4 Volt Spannung. Darauf geglüht in Luft mit 3,1 Ampere.

Ladung berechnet in Volt 10^{-2}	Zeit in Minuten
0	0
76,25	1
225,25	2
durchgebrannt.	

Der Draht ging nach anfänglich heller Gelbglut in Weißglut über. Offenbar hat sich infolge der Beladung mit *H*-Ionen der Widerstand geändert.

Die Widerstandsänderung muß nicht unbeträchtlich sein, doch bleibt sie so gering im Vergleich zum Gesamtwiderstand der Kombination, daß das Amperemeter nicht fein genug war, die Änderung der

Stromdichte zu messen. Anfänglich schien mir eine so große Widerstandsänderung durch den Wasserstoff unwahrscheinlich, doch überzeugte ich mich davon durch eine Messung der Änderung des Widerstandes des Glühdrahtes. Auch G. Belloc[1]) findet auf Grund eingehender Untersuchungen bei normalem Gasgehalt des Stahls eine Widerstandsänderung von 12 Proz. Bei mit Gasen übersättigtem Stahl ist somit eine noch größere Widerstandsänderung nicht verwunderlich.

Die Versuche zeigen einen Anstieg der positiven Ladung nach dem Belegen mit H-Ionen. Ich unternahm noch einen zweiten analogen Versuch, jedoch mit der Änderung, daß ich die Stromdichte auf 3 Ampere reduzierte. Es trat in diesem Falle keine Glut auf, so entging ich dem Übelstand vorschnellen Durchbrennens des Glühdrahtes.

Bei Benutzung des unveränderten Drahtes wurde, solange keine Glut stattfand, auch keine Ladung abgegeben; nur ganz gelinde unregelmäßige Schwankungen des sehr empfindlichen Elektrometers wurden beobachtet. Nachdem der Draht mit Wasserstoffionen gesättigt war, wurde trotzdem ebenfalls keine Glut beobachtet, doch eine Ladung von $43{,}5 \cdot 10^{-2}$ Volt in 60 Minuten abgegeben, wobei der Ausschlag des Elektrometers wiederum einer positiven Ladung entsprach.

Die Untersuchungen beweisen, daß Eisen und Nickel durch Glühen in Luft und Stickstoff eine positive Ladung abgeben, und ferner, daß nach Belegen mit H-Ionen die abgegebene positive Ladung unter sonst gleichen Bedingungen eine größere ist. Es dürfte damit festgestellt sein, daß tatsächlich beim Glühen des Eisens und Nickels positive H-Ionen ausgesandt werden, daß also die hohen aktiven Werte der Metalle durch die Anwesenheit positiver H-Ionen bedingt werden.

Da mit Erhöhung der Temperatur eine größere $+$-Ladung abgegeben wird, so könnte man den Einwand erheben, daß der Wasserstoff gar nicht der Träger der positiven Ladung ist, sondern lediglich eine Widerstandserhöhung und demnach eine Temperaturerhöhung verursachte, durch die die größere Abgabe der positiven Ladung bedingt würde. Dieser Einwand wird widerlegt durch die früheren Untersuchungen, wo in allen Fällen durch eine Behandlung, die hier eine erhöhte Abgabe einer positiven Ladung bedingt, ein höheres positives Potential herbeigeführt wurde, das unfraglich dem Wasserstoff zuzuschreiben ist.

1) Ann. chim. phys. 18, 1909.

Ferner hat G. Belloc[1]) nachgewiesen, daß parallel mit der Aussendung elektrischer Ladungen eine Aussendung okkludierter Gase erfolgt.

Bei Eisen kommen aber als okkludierte Gase nur Stickstoff, Kohlensäure und Wasserstoff in Frage. Kohlensäure tritt nach einem Erhitzen über 550°, wie ebenfalls von Belloc nachgewiesen worden ist, nicht mehr auf. Es bleiben Stickstoff und Wasserstoff allein übrig. Die von den Metallen okkludierten Mengen Stickstoff sind sehr gering, vor allem im Vergleich zu den enormen Mengen Wasserstoff, die Eisen aufzunehmen vermag. Ebenso ist die Aussendung von Stickstoff beim Erhitzen sehr gering gegen die Aussendung von Wasserstoff. Also selbst wenn der Stickstoff an der positiven Ladung beteiligt wäre, würde er nur einen geringen Teil liefern. Die früheren Untersuchungen an Stickstoff zeigen aber, daß er dem Wasserstoff entgegenwirkt, daß mit Stickstoff behandelte Metalle ein negativeres Potential zeigen. Es ist also die Möglichkeit, daß Stickstoff eine positive Ladung mit sich führt, auszuschließen, und es bleibt allein Wasserstoff übrig. Damit dürfte der an sich mögliche Einwand widerlegt sein.

Nachweis, daß durch Diffusion von Wasserstoffionen ein Metall aktiviert wird.

Dafür, daß der Wasserstoff in den Metallen im Ionenzustand gelöst ist, sprechen die Versuche von Hoitsema[2]), Winkelmann über die Diffusion des H durch Metalle. Aus denselben geht hervor, daß der Wasserstoff durch Palladium, Eisen und manche andere Metalle leicht diffundiert. Es war daher zu erwarten, daß, wenn man in Eisen H-Ionen an irgendeiner Stelle löst, diese dann nach anderen Stellen diffundieren und das Eisen dort aktiv machen würden. Man hätte dann den Fall, daß passives Eisen aktiv würde, ohne daß es an der betreffenden Stelle mit einem aktivierenden Agens scheinbar in Berührung käme. Um dies zu prüfen, wurden die folgenden Versuche gemacht.

Versuchsanordnung.

A und *B* sind zwei Glaströge, deren eine Seitenfläche fehlt. Diese wurde durch eine 0,2 mm starke Stahlplatte ersetzt (*Fe*). *P* war eine Platinelektrode, *N* eine Normalelektrode. Die beiden Tröge waren mit

1) a. a. O.
2) Zeitschr. f. phys. Chemie 12, 1, 1895.

$^1/_{10}$-normaler Kalilauge gefüllt. Die Stahlplatte war zur Erde abgeleitet. Zwischen *Fe* und *P* wurde eine Polarisationsspannung von 4 Volt gelegt. *Fe* war Kathode. In dem zweiten Trog wurde das Potential von *Fe* gegen die Normalelektrode in bekannter Weise gemessen, mit Hilfe des als Nullinstrument dienenden Galvanometers *G*.

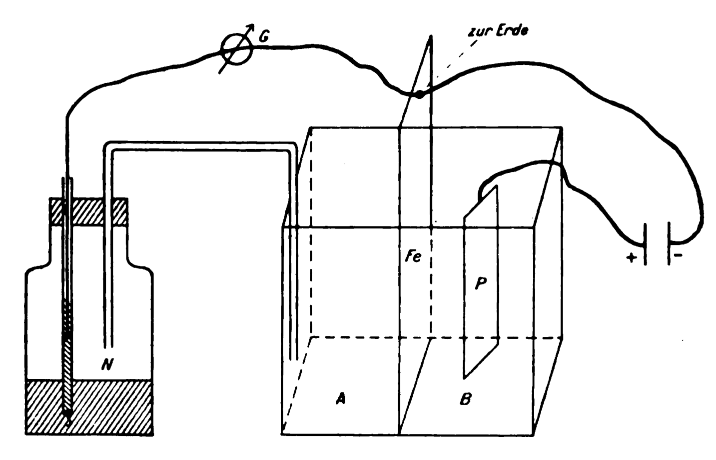


Fig. 3.

Tabelle VIII.

Potentialsprung *Fe*/*KOH* in Volt	Zeit in Minuten	Art der Behandlung
— 0,1924	15	Fünfzehn Minuten nach Einfüllen der Lauge in die Tröge zuerst das Potential gemessen, dann Einfluß der Zeit beobachtet.
— 0,1810	16	
— 0,1766	17	
— 0,1750	18	Nach 18 Minuten wurde der Polarisationsstrom zwischen *P* und *Fe* geschlossen; *Fe* war Kathode.
— 0,1804	1	
— 0,1860	2	
— 0,1878	3	
— 0,1888	4	
— 0,1894	5	
— 0,1914	10	
— 0,1844	20	
— 0,1764	40	
— 0,1590	60	
— 0,1084	80	
— 0,0744	100	
— 0,0372	180	

Dringt nun der auf der einen Seite von *Fe* bei der kathodischen Polarisation gebildete Wasserstoff durch die Stahlplatte hindurch, so muß er eine Änderung des Potentials der Eisenelektrode bewirken, gegen die Normalelektrode gemessen. Ich lasse eine Versuchsreihe folgen, die die Durchlässigkeit dartut.

Die Art der Behandlung ist mit in die vorstehende Tabelle aufgenommen, da die Übersicht dadurch erleichtert wird.

20 Minuten nach Schluß des Polarisationsstroms beginnt der Einfluß des Wasserstoffs sich bemerkbar zu machen. Nach 180 Minuten ist das Potential ganz beträchtlich unedler geworden.

Schluß.

Der aktive Zustand ist also bedingt durch die Anwesenheit von *H*-Ionen, also von $+H$.

Der passive Zustand der Metalle umgekehrt wird herbeigeführt durch das Entfernen der *H*-Ionen. Dies kann geschehen durch Glühen der Metalle, z. B. in Luft, in Stickstoff und bis zu gewissen Temperaturen auch in Wasserstoff. Die mannigfach variierten Versuche haben dies bestätigt. Andererseits kann der Wasserstoff entfernt werden durch chemische Prozesse. Die passivierende Wirkung des Sauerstoffs ist von allen Forschern beobachtet worden. Sie besteht nach der hier vertretenen Auffassung in der Oxydation des Wasserstoffs durch den Sauerstoff.

Gemäß der verschiedenen Aufnahmefähigkeit der Metalle für Wasserstoff ist die Passivierung leichter oder schwieriger zu bewerkstelligen. Sehr leicht zu passivieren ist Chrom, der Wasserstoff dringt nur in geringer Menge in das Metall ein. Auch hat es an sich ein edleres Potential als z. B. Eisen. Dies erhellt auch der Umstand, daß Halogenionen von allen passivierbaren Metallen auf Chrom den geringsten Einfluß ausüben, daß Jod sich frei an ihm ausscheidet, wenn es passiv ist. Die Tatsache, daß gerade bei Eisen die Passivität so ausgeprägt ist, rührt daher, daß dieses Metall ein außergewöhnlich großes Lösungsvermögen für Wasserstoffionen besitzt.

Man kann sich noch die Frage vorlegen, in welcher Weise wirkt das Wasserstoffion beschleunigend auf die Reaktion. Kurz möchte ich die Anschauung entwickeln, welche ich mir über den Mechanismus gebildet habe. Bekanntlich sieden alle luftfreien Flüssigkeiten sehr schwer, ihre Verdampfungsgeschwindigkeit ist klein. Erst nach Hinzufügen eines Stoffes, der ein großes Bestreben hat, in den Dampfzustand überzugehen, also eines Katalysators, z. B. Luft, wird die Ver-

dampfungsgeschwindigkeit groß. Wahrscheinlich dient jedes Luftmolekül als ein Kern, um welchen sich eine große Anzahl Flüssigkeitsmoleküle lagern. Durch die Versuche von J. J. Thomson und andern ist erwiesen, daß auch die Ionen in ähnlicher Weise Kondensationskerne bilden; es ist daher wahrscheinlich, daß die in Eisen gelösten H-Ionen ebenfalls Kondensationskerne sind, d. h. um jedes H-Ion lagern sich eine große Anzahl von Eisenmolekülen. Bei der großen Analogie zwischen dem Vorgang des Verdampfens und Lösens kann man sich nun vorstellen, daß ebenso wie die Luftmoleküle in siedendem Wasser ein großes Bestreben haben, in die Dampfform überzugehen, ebenso die H-Ionen ein großes Lösungsbestreben haben. Ebenso wie das Luftmolekül große Mengen von Wassermolekülen beim Verdampfen mitreißt, ebenso nimmt das H-Ion eine große Anzahl von Eisenmolekülen beim Übergang in den flüssigen Elektrolyten mit sich, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu. Versuche sind im Gange, um diese Vorstellung näher zu prüfen.

Zum Schluß möchte ich nicht verfehlen, Herrn Professor Dr. G. C. Schmidt für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für seine wertvolle Unterstützung bei ihrer Durchführung herzlichst zu danken.

Münster i. Westf., Physikalisches Institut, Februar 1911.

(Eingegangen 15. Februar 1911.)

Erweiterung der Seriengesetze der Linienspektra auf Grund genauer Wellenlängenmessungen im Ultrarot [1].

Von F. Paschen.

Die genaue Messung der Wellenlängen ultraroter Spektrallinien hat folgendes Interesse:

1. Die Gewinnung von Wellenlängen-Normalen zur besseren Forschung im Ultrarot, besonders im Gebiete von 10000 bis 30000 Å.-E. Die Methode von Langley der Eichung eines Prismas mit Hilfe eines Gitters gibt, wegen der geringen Dispersion der Prismen im erwähnten

1) Auszugsweise vorgetragen auf d. internat. Radiologenkongreß in Brüssel 1910.

Spektralgebiet, nur eine sehr geringe Genauigkeit der Wellenlängenmessung. Zur Aufstellung besserer Standards im Ultrarot, als geeichte Prismen darstellen, unternahm ich 1908 meine Arbeiten.

2. Unsere Kenntnis über die gesetzmäßige Lagerung der Linien in einem Spektrum (Seriengesetze) hat stets eine Förderung erfahren durch Verfeinerung der Messungen (z. B. die Untersuchungen von Kayser und Runge über Bogenspektra, Runge und Paschen, Spektra von Helium, Sauerstoff, Schwefel und Selen) oder durch die Heranziehung neuer Forschungsmethoden (z. B. durch die Entdeckung des Zeeman-Phänomens, die anomalen Typen des Zeeman-Effektes, Untersuchungen von Preston, Runge und Paschen). Es war von vornherein klar, daß eine wirkliche Erschließung des Ultrarot eine erhebliche Vermehrung der Seriengesetze bringen mußte, weil fast ausnahmslos die stärksten Serienlinien bei langen Wellenlängen liegen. Eine Arbeit von A. Bergmann[1]) deutete bereits auf manches Neue im Ultrarot hin. Eine Untersuchung von W. J. H. Moll[2]) diente W. Ritz mit als Grundlage zur Aufstellung seines Kombinationsprinzipes. Die Erweiterung der bisherigen Seriengesetze, welche durch die Erschließung des Ultrarot möglich war, ist Gegenstand dieses Vortrages.

3. Auch die Spektralanalyse, Erkennung von Elementen an ihren Linien, muß eine Förderung erfahren, weil die Linien jedes Spektrums mit wachsender Wellenlänge spärlicher, aber stärker werden. Wenige starke Linien müssen da zur Erkennung des Elementes selbst bei geringerer Genauigkeit in der Wellenlängenmessung genügen. Diese Anwendung bleibt der Zukunft überlassen. Vielleicht wird die Spektroskopie der Sonne hierbei erhebliche Förderung erfahren.

Von bisherigen Untersuchungen ist fast nur E. P. Lewis[3]) zu nennen, da alle übrigen im Ultrarot, d. h. jenseits 9000 Å.-E. eine zu geringe Genauigkeit in der Wellenlängenbestimmung erzielten. Die Methode von Lewis aber gestattete nicht eine wirkliche spektroskopische Untersuchung. So fand Lewis in dem Gebiet bis 11500 Å.-E. nur 13 starke Linien verschiedener Elemente, die meisten derselben wohl zufällig. Er übersah in diesem Gebiet mindestens ebenso viele und ebenso starke Linien derselben Elemente, wie er fand.

1) A. Bergmann, Diss. Jena 1907.

2) W. J. H. Moll, Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles (2), **13**, 100, 1908.

3) E. P. Lewis, Astrophys. Journ. 2, 1 u. 106, 1895.

Zur rationellen Erschließung der Spektroskopie des Ultrarot war eine Methode nötig, bei der man Linien leicht und sicher finden und zugleich mit einer Genauigkeit von etwa 1 Å.-E. bestimmen konnte. Die von Lewis zuerst zu dem letzten Zwecke angewandte erhebliche Dispersion ist noch zu einem anderen Zwecke sehr nützlich, nämlich zur Schwächung des kontinuierlichen Grundes der Bogenspektra, welcher herrührt von Kohlepartikeln, oder, wie bei den Alkalien, vom Bogen selbst. Mit vermehrter Dispersion tritt bekanntlich die Intensität kontinuierlicher Spektren bedeutend zurück gegen die Intensität des monochromatischen Lichtes von Linien. Die Bedingungen entsprechen denen der Sichtbarmachung von Protuberanzen. In dem von mir benutzten Gitterspektrum ist selbst bei 10000 Å.-E. die Intensität des kontinuierlichen Grundes auf wenige Prozente der Intensität stärkerer Linien herabgedrückt. Von 15000 Å.-E. an stört der kontinuierliche Grund nicht mehr.

Die hiernach erforderliche starke Dispersion des Spektrums wurde von mir erreicht durch Rowland-Gitter, schmale Spalte für den Lichteintritt in den Spektralapparat und für die Ausblendung einer Linie aus dem Spektrum auf der Thermosäule. Erst jenseits 4,5 μ erfüllt das 60^0 Fluoritprisma in Verbindung mit 50-cm-Spiegeln bei schmalen Spalten die Bedingung, daß das kontinuierliche Licht des Bogens genügend zurücktritt: wegen der hohen Dispersion des Prismas und wegen der geringen Intensität des kontinuierlichen Grundes bei größerer Wellenlänge. H. M. Randall und ich haben hier mit solcher Anordnung Erfolg gehabt.

Die notwendige Konstanz und Lichtstärke der Lichtquelle bzw. die Empfindlichkeit des Bolometers sind schwierig zu erfüllende Bedingungen. Lewis hatte den Vorteil eines sehr lichtstarken Konkavgitters. Ich habe mich früher schon besonders bemüht, durch Steigerung der Galvanometerempfindlichkeit das Bolometer empfindlicher zu gestalten. Diese Bemühungen haben die jetzige Arbeit sehr gefördert.

Betreffs der Einzelheiten, entsprechend den angegebenen Prinzipien Lichtstärke bei hoher Dispersion zu erzielen, sowie des Beobachtungsverfahrens, durch welches ein Übersehen von stärkeren Linien möglichst ausgeschlossen war, sei auf meine Abhandlungen verwiesen [1]), sowie auf eine Abhandlung von H. M. Randall [2]), in welcher ein sehr

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. **27**, 537, 1908; Abh. I, **29**, 625, 1909; Abh. II, **30**, 746, 1909; Ann. d. Phys. **33**, 717, 1910; Abh. III.

2) H. M. Randall, Ann. d. Phys. **33**, 739, 1910.

zweckmäßiger Spektralapparat zur Auffindung ultraroter Linien und zur Messung ihrer Wellenlängen bis 30000 Å.-E. benutzt ist.

Es wurden untersucht:

1. Mit **Rowlandgittern** bis 52000 Å.-E. die Spektren der Alkalien und des Thallium (Genauigkeit wenige Å.-E.) von mir.

2. Mit **Rowlandgittern** bis 27000 Å.-E die Spektren von Helium, Wasserstoff, Sauerstoff, Argon, Quecksilber (Genauigkeit Bruchteile einer Å.-E.), Aluminium, Zink, Kadmium, Magnesium, Kalzium (Genauigkeit wenige Å.-E., bei einigen Linien Bruchteile einer Å.-E.) von mir.

3. Mit **Rowlandgitter** von H. M. **Randall** bis 30000 Å.-E. (Genauigkeit 1 A.-E.) die Spektren von Silber, Kupfer, Cäsium, Rubidium, Strontium, Barium.

4. Mit Fluoritprisma bis 9 μ, teils von mir allein, teils in Gemeinschaft mit H. M. **Randall** die Spektren der Alkalien und des Thallium (außerdem bis 7 μ einige der oben erwähnten Spektren) (Genauigkeit i. A. 0,01 μ).

Resultate. (Vervollständigung der bisherigen Seriengesetze.)

A. Auffindung und genaue Messung der Grundlinien bekannter Serien: in den Spektren von Helium, Sauerstoff, den Alkalien (z. B. I. und II. N. S. von *Rb* und *Cs*), das zusammengesetzte Grundtriplett der I. N. S. von *Ca* und *Sr*, das entsprechende Dublett der I. Dublettnebenserie von *Ca*, *Sr*, *Ba*.

B. Auffindung und genaue Messung der ersten Glieder der **Bergmann**-Serie bei allen untersuchten Elementen (mit Ausnahme von Sauerstoff und Argon).

C. Auffindung neuer Serien: Hauptserien von Tripletts bei *Zn*, *Cd*, *Hg* (?), *Mg*, *Ca* (?), von Dubletts bei Aluminium und Thallium. Vervollständigung und sicherer Nachweis der Serien einfacher Linien bei *Zn*, *Cd*, *Hg*.

D. Experimentelle Begründung des Kombinationsprinzipes von W. **Ritz**[1]) durch Auffindung und genaue Messung von Kombinationslinien in allen Serienspektren. Dieser Gegenstand sei ausführlicher behandelt:

Bekanntlich lassen sich die Wellenzahlen $v = \frac{1}{\lambda}$ (Anzahl Wellenlängen in 1 cm) der Serienlinien eines Seriensystems ordnen nach folgendem Schema:

1) W. **Ritz**, Phys. Zeitschr. **9**, 521, 1908.

Hauptserie: H. S. $v = 1{,}5s - mp_i \quad m = 2, 3, 4 \ldots$ (1)
Den Dubletts entsprechen 2 Werte p_1 und p_2, den Tripletts 3 Werte p_1, p_2, p_3. p_1 entspreche stets der stärksten Linie.

II. Nebenserie: II. N. S. $v = 2p_i - ms, \quad m = 1{,}5, 2{,}5, 3{,}5 \ldots$ (2)

I. Nebenserie: I. N. S. $v = 2p_i - md^i, \quad m = 3, 4, 5 \ldots$ (3)

Bei den Dubletts gibt es 2 Werte d^i, d und d', bei den Tripletts 3 Werte $d\ d^i$, d', d''. Mit d ist die stärkste Linie bezeichnet. Jedem Wert m der I. N. S. entsprechen bei den Dubletts 3, bei den Tripletts 6 Linien:

Dubletts: $2p_1 - md$ Grundlinie
$2p_1 - md'$ Satellit. $2p_2 - md'$ Grundlinie

Tripletts: $*2p_1 - md$
$2p_1 - md'$ $\quad *2p_2 - md'$
$2p_1 - md''$ $\quad 2p_2 - md''$ $\quad *2p_3 - md''$

Die 3 stärksten Linien sind mit * bezeichnet, die anderen erscheinen als Satelliten. Diese Ordnung der I. N. S. rührt von Rydberg[1]) her.

Es ist außerdem noch die Bergmannserie als Grundserie anzuführen:

Bergmannserie: $v = 3d^i - m\Delta p \quad m = 4, 5.$ (4)

Die Wellenzahl v jeder Serienlinie erscheint nach obigem als Differenz zweier Terme. Dies wird durch das Kombinationsprinzip befestigt. Die Terme selber sind nur beim Wasserstoff durch eine mathematische Formel exakt darstellbar. Hier ist mp, md, ms oder $m\Delta p$ einfach gegeben durch $\frac{N}{m^2}$ $\quad N = 109\,675{,}0$ nach Rydberg und Ritz.

Bei den anderen Elementen sind die Terme noch nicht durch eine mathematische Formel genau darstellbar. Am besten ist die Darstellung von W. Ritz[2])

$$mp_i = \frac{N}{(m + p_i + \pi_i(mp))^2} \quad N = 109675{,}0$$

(p_i und π_i Konstante), ähnlich die Terme ms, md^i, bei denen andere Konstante s, σ, d^i, δ^i statt p_i, π_i oben einzusetzen sind. Aber in vielen

1) J. R. Rydberg, Wied. Ann. **50**, 629, 1893. Bei Quecksilber ist noch ein dritter Satellit md''', beobachtet. Doch ist es wahrscheinlich, daß diese Linie eine Kombination darstellt zwischen $2p_i$ der Triplettserien und mD der I. N. S. einfacher Linien Letztere Serie ist wohl die von mir als Kombination $2P - md''\delta''$ veröffentlichte.

2) W. Ritz, Ann. d. Phys. **12**, 264, 1903.

Fällen, besonders für kleine Werte m, also die stärksten Linien, genügt diese Formel von Ritz nicht. Für das Folgende ist die Kenntnis einer genauen mathematischen Serienformel nicht nötig. Es genügt die Kenntnis der Wellenlängen der Linien, welche diese Serien bilden.

Je höher die Ordnungszahl m ist, um so besser stellt die Formel die Beobachtungen dar. Daher ist die Berechnung der Grenze (z. B. des Term $1{,}5\,s$ der H. S.) dann sehr genau möglich, wenn Linien höherer Ordnung m der Serie genau beobachtet sind (z. B. bei den Serien des Helium). Aber auch die Kenntnis der Seriengrenzen ist für die Auffindung und den exakten Nachweis der Kombinationslinien nicht nötig.

Das Kombinationsprinzip, von Rydberg bereits vermutungsweise angedeutet, von W. Ritz zuerst klar ausgesprochen und durch einige Beispiele belegt, leitet aus obigem Serienbilde viele der Linien ab, welche bisher als Nichtserienlinien angesehen wurden. Kennt man die Wellenlängen der Linien obiger Grundserien, so läßt das Kombinationsprinzip ohne Serienformeln und ohne neue Konstante folgende Linien genau berechnen[1]):

$$v = np_i - ms \;\Big|\; \begin{matrix} n = 2,\ 3,\ 4\ \ldots \\ m = 1{,}5,\ 2{,}5,\ 3{,}5\ \ldots \end{matrix} \qquad (1)$$

$$v = np_i - md^i \;\Big|\; \begin{matrix} n = 2,\ 3,\ 4\ \ldots \\ m = 3,\ 4,\ 5\ \ldots \end{matrix} \quad m \geqq n \qquad (2)$$

Bei (1) und (2) ist die Linie um so stärker, je kleiner beide Werte m und n sind.

$$v = 2p_i - mp_i \mid m = 3,\ 4,\ 5\ \ldots \qquad (3)$$

$$v = 1{,}5\,s - md \mid m = 3,\ 4,\ 5\ \ldots \qquad (4)$$

Während (1) und (2) sehr starke, meist ultrarote Linien enthält, sind die Kombinationen (3) und besonders (4) schwach und oft nicht nachweisbar.

$$2p_i - m\Delta p \mid m = 3(?),\ 4,\ 5\ \ldots \qquad (5)$$

Zur Demonstration möge das Serienspektrum des Kalium dienen.

---

1) Hier gebe ich die Kenntnis der Kombinationen nach den Resultaten meiner Arbeiten und nicht nach der Veröffentlichung von Ritz, in der doch manches nicht richtig vermutet wurde. (Hierdurch kann die Entdeckung des Prinzipes in keiner Weise beeinträchtigt erscheinen.)

Tabelle I.

Das Serienschema des Kaliumspektrums.

H. S. $v = 1{,}5\,s - mp_i \mid m = 2, 3, 4, \ldots$

$m =$	2	3	4	5	
λ beob.	7664,91	4044,33	3446,49	3217,27	...
v	13042,93	24719,0	29006,95	31073,5	...
mp_1	21962,07	10286,0	5998,05	3931,5	...
λ beob.	7699,08	4047,64 [1])	3447,49	3217,76	...
v	12985,00	24699,0	28998,4	31068,7	...
mp_2	22020,0	10306,0	6006,6	3936,3	...

II. N. S. $v = 2p_i - ms \mid m = 1{,}5,\ 2{,}5,\ 3{,}5, \ldots$

	$m =$	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	
p_1-	λ beob.	7664,91	12523,0	6939,5	5802,0	5340,08	...
	v	13042,9	7983,0	14406,4	17230,7	18721,2	...
	ms	35005,0	13978,8	7555,7	4731,4	3240,9	...
p_2-	λ beob.	7699,08	12434,3	6911,8	5782,7	5323,55	...
	v	12985,0	8040,3	14464,1	17288,3	18779,2	...
	ms	35005,0	13979,7	7555,9	4731,7	3240,8	...
	Mi ms	35005,0	13979,5	7555,8	4731,6	3240,8	

I. N. S. $v = 2p_i - md^i \mid m = 3, 4, 5, \ldots$

Die Doppellinien d und d' sind hier zu nahe und nicht getrennt beobachtet.

	$m =$	3	4	5	6	
p_1-	λ beob.	11771,7	6965,4 [2])	5832,23	5359,88	...
	v	8492,72	14352,67	17141,4	18652,0	...
	md	13469,4	7609,63	4820,7	3310,1	...
p_2-	λ beob.	11691,15	6937,4 [2])	5812,54	5343,35	...
	v	8551,2	14410,57	17199,5	18709,5	...
	md'	13469,0	7609,63	4820,5	3310,5	...
	md	13470,4	7609,63	4820,6	3310,3	

Bergmann-Serie $v = 3d^i - m\Delta p \mid m = 4, 5, \ldots$

$m =$	4	5	
λ beob.	15166,3	11027,1	...
v	6591,76	9066,13	...
$m\Delta p$	6878,65	4404,3	...

1) Beob. 4047.38.

2) Nicht beobachtet, Saunders 6966,3 (?), Werte rückwärts berechnet aus Kombination $3p_i - 4d$.

Kombinationen.

Komb.	ν ber.	ν beob.	λ beob.
$2{,}5s - 3p_1$	3693,5	3693,6	27065,6 Å.-E.
$2{,}5s - 3p_2$	3673,5	3673,5	27215,0
$3p_1 - 3{,}5s$	2730,2	2729,5	36626,4
$3p_2 - 3{,}5s$	2750.2	2748,6	36372,7
$3{,}5s - 4p_1$	1556,5	1554,4	643(10)
$3{,}5s - 4p_2$	1547,9	1547,3	646(10)
$3d - 3p_1$	3184,4	3184,5	31395
$3d' - 3p_2$	3164,4	3164,0	31596,8
$3p_1 - 4d$	(2676,4)	2676,5	37354,3
$3p_2 - 4d'$	(2696,4)	2696,4	37075,6
$4d - 4p_1$	1611,6	1611,6	620(30)
$4d' - 4p_2$	1603,2	1603,1	623(60)
$4p_1 - 5d$	1177,1	1174,8	851(00)
$4p_2 - 5d'$	1185,7	1182,9	845(20)
$1{,}5s - 3d$		21534,6	4642,4 [1])

Wie beim Kalium sind jetzt die Seriensysteme der meisten Serienspektra mit den hauptsächlichsten Kombinationen beobachtet. Eine Zusammenstellung derselben soll veröffentlicht werden.

Zu diesem Serienschema und zu der Ableitung der Kombinationen ist folgendes allgemein zu bemerken:

Es sind zwei Hypothesen als richtig angenommen, welche von Rydberg zuerst aufgestellt sind. Obwohl dieselben durch Ritz sehr wahrscheinlich gemacht sind, so konnten sie doch wegen der ungenauen Serienformeln und Beobachtungen nicht bewiesen werden:

1. Die I. und II. N. S. haben die gemeinsame Grenze $2p_i$.

2. Die Hauptserie hat die Grenze $1{,}5s$, so daß die Grundlinie $1{,}5s - 2p_i$ der H. S. und II. N. S. gemeinsam ist.

Dazu tritt:

3. Grenze [2]) der Bergmannserie ist $3d^i$.

Nur unter diesen Annahmen erhält man die beobachteten Kombinationen bei der Berechnung genau. Diese Annahmen, 1., 2., 3., werden also rückwärts durch den Erfolg gerechtfertigt.

4. Man kann die Grenze einer der Serien willkürlich annehmen. Die Grenzen der anderen Serien, und damit die Werte aller Terme folgen aus den Beobachtungen gemäß obigem Schema. Alle Terme

1) Hieraus $3d$ berechnet.

2) C. Runge, Phys. Zeitschr. 9, 1, 1908.

haben dann denselben (additiven) Fehler des willkürlich angenommenen Terms. Der Fehler wird bei jeder Differenz zweier Terme eliminiert, so daß jede Kombinationslinie ohne Fehler berechnet wird, falls die zur Berechnung der Terme verwendeten Beobachtungen fehlerlos sind.

In dem obigen Serienbild ist nach einer Berechnung von Ritz als Grenze der H. S. angenommen:

$$1{,}5s = 35\,005{,}0.$$

Die Linie λ (Luft) = 7664,91 Å.-E., v (Vakuum) = 13042,9 entspricht $v = 1{,}5s - 2p_1$.

Aus

$$13\,042{,}9 = 35\,005{,}0 - 2p_1$$

folgt

$$2p_1 = 21\,962{,}1$$

mit demselben Fehler, den 35005,0 hat, falls 13042,9 fehlerlos ist.

Ebenso folgt aus λ (Luft) = 11771,7 Å.-E., v (Vakuum) = 8492,72, welche entspricht $v = 2p_1 - 3d$, der Wert

$$3d = 13\,469{,}4$$

usw.

Aus den im Serienschema angeführten Beobachtungen sind ebenso alle anderen Terme berechnet. Ihr Fehler ist, falls die Beobachtungen richtig sind, derselbe, wie der Fehler von 35005,0.

Aluminium ist ein Beispiel[1]) sehr ungenau bekannter Seriengrenzen, aber doch genau stimmender Kombinationen.

Man erkennt, daß es möglich sein wird, Serien aufzufinden auf Grund von beobachteten Kombinationen, ohne daß die Berechnung nach einer Formel nötig ist. Besonders zur Erkennung der Grundlinien der Serien, für welche die Formeln meist ungültig sind, gibt das Kombinationsprinzip sichere Kriterien. So sind z. B. die Grundlinien der I. Triplett-N.-S. von *Ca* und *Sr* ohne Berechnung durch die Bergmannserie erkannt, welche den Term $3d^i$ zur Grenze hat. Ebenso sind von mir und H. M. Randall in einigen Spektren mit Sicherheit Grundlinien von anderen Serien durch Kombinationen erkannt.

Die Terme $m\Delta p$ der Bergmannserie faßte Ritz vermutungsweise als Kombinationen auf:

$$m\Delta p = \frac{N}{(m + p_1 - p_2 + (\pi_1 - \pi_2)\,(m\Delta p))^2}\,.$$

Bei Lithium und Natrium schien dies zu stimmen. Doch zeigte sich die Unhaltbarkeit dieser Deutung bei *He*, *K*, *Rb*, *Cs*, *Al*, *Tl*, *Zn*,

1) F. Paschen, Abh. II, S. 642.

Cd usw. Es läßt sich bis jetzt nur konstatieren, daß der Term $m\Delta p$ dem entsprechenden Term $\frac{N}{m^2}$ des Wasserstoffs auffallend genähert ist.

Eine weitere wichtige starke diffuse Linie, bei den Alkalien und anderen Elementen von mir genauer gemessen, liegt bei 4 μ. Diese, bei den Alkalien von Moll zuerst gefundene Linie deutete Ritz vermutungsweise als $v = 4\Delta p - 5\Delta p$. Meine genaueren Messungen ergeben die Unhaltbarkeit auch dieser Deutung und lassen diese Linie bei 4 μ als eine weitere Annäherung an entsprechende Schwingungen des Wasserstoffs erscheinen. Die beobachtete Linie liegt der Kombination $v = 4\Delta p - \frac{N}{5^2}$ näher als obiger Kombination. Z. B. ist sie für Kalium gefunden λ beob. 40115,5 Å.-E. + 10 $v = 2492{,}1$ $4\Delta p - 5\Delta p = 2474{,}3$, $4\Delta p - \frac{N}{5^2} = 2491{,}6$.

Schließlich fand ich bei den Alkalien und bei Thallium eine Linie in der Nähe von 7,4 μ, welche sehr nahe der Kombination $v = \frac{N}{5^2} - \frac{N}{6^2}$ $= 1340{,}5$ λ (Luft) $= 7{,}458$ μ liegt, also ebenfalls eine auffällige Annäherung an die Schwingungen des Wasserstoffs zeigt (K $\lambda = 7{,}426$ μ $v = 1346{,}3$). In einigen Spektren tritt ein Term in viele Kombinationen ein, der dem Term $\frac{N}{1{,}5^2} = 48744{,}5$ auffällig nahe liegt, so bei *Cu* der Term 49061,2 in 5 Kombinationen.

Diese nahe gleichen, also durch die chemische Verschiedenheit der Elemente nur wenig beeinflußten Schwingungszahlen bei verschiedenen Elementen scheinen beachtenswert.

Das Bisherige beschreibt ein einziges Seriensystem. Solcher Seriensysteme sind in einem Spektrum bisher bis zu drei nachgewiesen: eins von einfachen Linien (ein Wert von p und d), ein zweites von Dubletts (zwei Werte p_1, p_2 und d, d'), ein drittes von Tripletts (drei Werte p_1, p_2, p_3 und d, d', d''). Magnesium ist ein Beispiel der gleichzeitigen Existenz von Linien aller 3 Seriensysteme. Sein Triplettsystem scheint am besten ausgebildet. Bei *Ca*, *Sr*, *Ba* und bei Sauerstoff, Schwefel, Selen sind zum mindesten 2 Seriensysteme bekannt (Dubletts und Tripletts), ebenso bei *Zn*, *Cd*, *Hg* (einfache Linien und Tripletts), bei letzteren nach Rydberg auch Andeutungen von Dubletts. Helium ist ein Beispiel von 2 gut entwickelten Seriensystemen (einfache Linien und Dubletts). Nur ein einziges System von Dubletts ist bei den Alkalien, bei *Al*, *In*, *Tl* und *Cu*, *Ag* bekannt. Es ist bei

den Alkalien am vollständigsten erforscht und auch wohl entwickelt. Die Terme $m\Delta p$ sind den zwei Seriensystemen von *Zn*, *Cd*, *Hg* gemeinsam, die Terme md^i des einen Systems bilden auch Kombinationen mit den Termen $2p_i$ des anderen (in *Zn*, *Cd*, *Hg*). Beachtenswert sind die Linien des Seriensystems einfacher Linien bei *Zn*, *Cd*, *Hg* und besonders *He*. Sie haben keine nahen Trabanten und geben wahrscheinlich einen normalen Zeemaneffekt. Anomale Zeemaneffekte sind bisher nur beobachtet bei den Linien von Dubletts, Tripletts, bzw. den Kombinationen solcher mehrfacher Linien. Da der anomale Zeemantypus einander entsprechender Linien, z. B. aller Dubletts, stets qualitativ und quantitativ derselbe ist, so ist diese Anomalie nur durch die Ursache der Dublettbildung usw. bedingt, aber nach obigem nicht durch die Ursache der Serienverteilung der Linien.

Die Linienspektra sind von mir bis 9 μ untersucht. Es lassen sich aber starke Kombinationslinien bei größerer Wellenlänge genau angeben, welche wahrscheinlich existieren. Ihre berechneten Wellenlängen würden wichtige Normalen in dem langwelligen Teile des ultraroten Spektrums abgeben. Das Beispiel der starken Kombinationslinie $3d^i - 3p_i$ möge dies für die Alkalien zeigen:

Tabelle II.

	Komb.	λ Luft beob.	ν ber.	ν beob.
Cs	$3d - 3p_1$	13605,2	7348,1	7347,8
„	$3d' - 3p_2$	13761,2	7264,8	7264,85
Rb	$3d - 3p_1$	22533,0	4436,7	4436,75
„	$3d' - 3p_2$	22936,7	4359,1	4358,65
K	$3d - 3p_1$	31395	3184,4	3184,5
	$3d' - 3p_2$	31596,8	3164,4	3164,0
Na	$3d - 3p_1$	908(50)	1101,3	1100,5
	$3d' - 3p_2$	904(80)	1104,4	1104,9
Li	$3d - 3p$		357,6	

Für *Li* berechnet sich als Wellenlänge der entsprechenden Kombinationslinie 27,96 μ, welche wahrscheinlich doppelt ist.

Die folgende Liste gibt eine Reihe solcher voraussichtlich starker Linien bei größerer Wellenlänge, welche nach der Analogie mit vorhandenen Linien existieren sollten. Die Liste ließe sich leicht vervollständigen.

Tabelle III.

Vorherzusagende stärkere Kombinationslinien bei längeren Wellenlängen.

	Komb.	v	λ Vakuum	
Cd	$3p_3 - 3d''$	1094,9	9,133 μ	mittelstark
Thall.	$3p_1 - 3d$	1038,5	9,629	stark
Cd	$3p_2 - 3d'$	1035,9	9,653	„
Cd	$3p_1 - 3d$	880,0	11.364	„
Rb	$4p_2 - 5d'$	852,3	11,733	schwach
Cs	$3p_2 - 4d'$	823,8	12,139	mittelstark
Rb	$4p_1 - 5d$	819,8	12,198	schwach
Cs	$3p_1 - 4d$	684,8	14,603	mittelstark
Thall.	$4p_2 - 4d'$	643,2	15,55	mittelstark
Al	$3d - 3p_1$	527,9	18,94	mittelstark
Al	$3d' - 3p_2$	513,7	19,47	„
Na	$4d - 4p$	493,2	20,28	„
Li	$3d - 3p$	357,6	27,96	stark
Thall.	$4p_1 - 4d$	307,9	32,48	mittelstark

Die Wellenlängen in Luft sind bei 10 μ um 0,003 μ, bei 20 μ um 0,005 μ und bei 30 μ um 0,01 μ kleiner, als angegeben.

Soweit das Tatsächliche. Zum Schluß sei eine Spekulation erwähnt: Wenn nicht die einfachen und genauen Gesetze der Wasserstoffserien vorhanden wären, würde man nach dem Kombinationsprinzip, welches ja die Grundserien ebenfalls umfaßt, an Stelle des Serienbildes auch folgendes neue Bild setzen können. Die Linien eines Seriensystems sind darstellbar durch eine Anzahl von Termen, deren Differenzen die Wellenzahlen (bzw. Schwingungszahlen) existierender Linien geben. Dies ist in Einklang mit W. Ritz[1]) Theorie der magnetischen Atomfelder. Es sind hier angenommen eine Anzahl molekularer Magnete, also Paare von nord- und südmagnetischen Polen. Jedes Paar erzeugt an einer Stelle seiner verlängerten Verbindungslinie ein bestimmtes Feld, darstellbar durch die Differenz der Einzelfelder $H_1 - H_2$ beider Pole dort. Dieses Feld veranlaßt an einem dort befindlichen Elektron (Ladung e, Masse m) Schwingungen von der Schwingungszahl $v \cdot c = \frac{e}{2\pi m}(H_1 - H_2)$ (v = Wellenzahl, c = Lichtgeschwindigkeit). Soll der Zähler von v eine universelle Konstante (N) sein, und sollen die Nenner der 2 Terme, welche ja Quadrate der Abstände des Elektrons von den Polen sind, Quadrate von Funktionen $f_1(m)$

1) W. Ritz, Ann. d. Phys. **25**, 660, 1908.

bzw. $f_2(n)$ ganzer Zahlen m bzw. n sein, so müssen die Polstärken aller Molekularmagnete bei allen Elementen von gleicher Größe μ, und die Abstände des Elektrons und Pols durch $\varepsilon f_1(m)$ bzw. $\varepsilon f_2(n)$ gegeben sein, wo ε eine universelle konstante molekulare Länge bedeutet. Dann wird:

$$v = \frac{N}{(f_1(m))^2} - \frac{N}{(f_2(n))^2} \quad \Big| \quad N = \frac{e}{2\pi mc} \frac{\mu}{\varepsilon^2} \text{ [1]}.$$

Es sind leicht geometrische Anordnungen der Molekularmagnete und des schwingenden Elektrons anzugeben (also Annahmen über $f_1(m)$ und $f_2(n)$), bei denen die Tatsachen dargestellt werden, z. B. die sehr einfachen Annahmen von Ritz zur Darstellung der Wasserstoffserien ($f_1(m) = m$, $f_2(n) = n$). Diese Theorie scheint wegen der Deutung der Kombinationen als Kombinationen der angenommenen Polfelder (bzw. der Abstände des schwingenden Elektrons von den Polen) und wegen der Deutung der anomalen Typen des Zeemaneffektes ein beachtenswerter Anfang zum Verständnis der gesetzmäßigen Lagerung der Spektrallinien.

---

1) Das Atomfeld $\frac{\mu}{\varepsilon^2}$, welches hier als eine universelle Konstante auftritt, hat die Größe $1{,}168 \times 10^9$ Gauß.

(Eingegangen 20. März 1911.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen, unselbständige Strömung.

M. Moulin, Recherches sur l'ionisation produite par les rayons α. Ann. chim. phys. **21**, 550—567, 1910.

P. Lenard, Über die Wirkungen sehr kurzwelligen ultravioletten Lichtes auf Gase und über eine sehr reiche Quelle dieses Lichtes. Einleitung und I. Teil: Lichtquelle. Heidelberg. Ber. 1910, Nr. 28. II. Teil: Wenig absorbierbares und doch auf Luft wirkendes Ultraviolett. Heidelberg. Ber. 1910, Nr. 31.

C. D. Child, Discharge from hot *CaO*. Phys. Rev. **31**, 605, 1910.

A. E. Garrett, Positive electrification due to heating aluminium phosphate. Proc. Phys. Soc. London **22**, 410—431, 1910.

F. Horton, A spectroscopic investigation of the nature of the carriers of positive electricity from heated aluminium phosphate. Proc. Roy. Soc. **84**, 433—449, 1910.

O. W. Richardson, The positive thermions emitted by the salts of the alkali metals. Phil. Mag. **20**, 999—1000, 1910.

P. Lenard, Note on the electricity of mercury-falls and on very large ions. Phil. Mag. **20**, 903—904, 1910.

R. Pohl und **P. Pringsheim,** Eine Beziehung zwischen chemischer Affinität und den lichtelektrischen Effekten des Kaliums in Verbindungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 1039—1048, 1910.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

R. Seeliger, Die theoretischen und experimentellen Ergebnisse der Forschung über die geschichtete Glimmentladung. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 528—577, 1910.

G. Gehlhoff, Über die Glimmentladung im Rubidium- und Cäsiumdampf. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 963—969, 1910.

K. Rottgardt, Der Kathodenfall im Argon (Luft, Stickstoff, Wasserstoff) und das periodische System der Elemente. Ann. d. Phys. **33**, 1161 bis 1194, 1910.

A. F. Sundell, Versuch, die Ionendichte in einer Entladungsröhre bei

durchgehendem, konstantem Strom zu berechnen. Öfvers. Finsk. Vet.-Soc. Förh. **52**, Nr. 12, 1909—1910.

H. Brusch, Untersuchungen an elektrodenlosen Rohren (Rohre mit Außenelektroden). Ann. d. Phys. **33**, 1116—1138, 1910.

G. Claude, Sur les tubes luminescents au néon. C. R. **151**, 1122 bis 1124, 1910.

E. Bloch, Sur l'action d'un champ magnétique sur le décharge électrique. C. R. **151**, 808—810, 1910.

A. Righi, Sul potenziale necessario a provocare la scarica in un gas posto nel campo magnetico. Cim. **20**, 278—301, 1910.

Gouy, Sur le potentiel de décharge dans le champ magnétique. C. R. **151**, 1020—1023, 1166, 1910.

Ch. Fabry et **H. Buisson,** Étude de quelques propriétés spectroscopiques et électriques de l'arc entre métaux. Journ. de phys. **9**, 929—961, 1910.

3. Elektrische Strahlen.

K. Lerp, Über die Fehlerquellen der Kaufmann-Simonschen Methode zur Bestimmung der spezifischen Ladung des Elektrons. Gött. Nachr. 1910, 476—481.

J. Kunz, On the initial velocity of electrons as a function of the wavelength in the photoelectric effect. Phys. Rev. **31**, 536—544, 1910.

A. F. Kovarik, Absorption and reflexion of the β-particles by matter. Phil. Mag. **20**, 849—866, 1910.

A. F. Kovarik and **W. Wilson,** On the reflexion of homogeneous β-particles of different velocities. Phil. Mag. **20**, 866—870, 1910.

J. A. Gray and **W. Wilson,** The heterogeneity of the β-rays from a thick layer of radium *E*. Phil. Mag. **20**, 870—875, 1910.

J. Robinson, Determination of molecular diameter from cathode-ray absorption. Proc. Univ. of Durham Phil. Soc. 3, 4, 195—199, 1909—1910.

J. Koenigsberger u. **K. Kilchling,** Beobachtungen an Kanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 995—1017, 1910.

M. Moulin, Recherches sur l'ionisation produite par les rayons α. Ann. chim. phys. **21**, 550—567, 1910.

S. Ruß and **W. Makower,** The deflexion by an electrostatic field of radium *B* on recoil from radium *A*. Phil. Mag. **20**, 875—882, 1910.

W. Makower and **E. J. Evans,** The deflexion by a magnetic field of radium *B* on recoil from radium *A*. Phil. Mag. **20**, 882—886, 1910.

4. Die Ionen in Metallen.

E. Wagner, Über gesetzmäßige Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle beim Schmelzen. Ann. d. Phys. **33**, 1484—1492, 1910.

W. Geibel, Über einige elektrische und mechanische Eigenschaften von Edelmetall-Legierungen. I. Ztschr. f. anorg. Chem. **69**, 38—46, 1910.

P. Cermak, Über den Thomsoneffekt und seine Temperaturabhängigkeit in Blei, Quecksilber, Zinn, Zink, Kadmium und Aluminium. Ann. d. Phys. **33**, 1195—1215, 1910.

W. Werner, Über den Einfluß einer permanenten Dehnung auf die elektrische und thermische Leitfähigkeit der Metalle. Diss. Freiburg (Schweiz). 81 S.

C. Turnwald, Experimentelle Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Potentialdifferenz und Stromstärke in einem metallischen Leiter. Diss. Zürich 1909, 48 S.

J. H. Dellinger, Preliminary report on temperature coefficient of resistivity of copper. Phys. Rev. **31**, 601, 1910.

J. Luterbacher, Der Einfluß der elektromotorischen Kraft auf den elektrischen Widerstand des Selens. Ann. d. Phys. **33**, 1392—1412, 1910.

L. S. Mc Dowell, Some electrical properties of selenium. III. The influence of temperature upon the recovery. Phys. Rev. **31**, 524—535, 1910.

5. Ionisation in Elektrolyten.

F. Streintz, Bemerkung zu meinem Aufsatz: Die Wanderung der Ionen im Wasservoltameter. Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 980, 1910.

A. P. West and **H. C. Jones,** The conductivity, dissociation and temperature coefficients of conductivity at 35°, 50° and 65° of aqueous solutions of a number of salts. Amer. Chem. Journ. **44**, 508—544, 1910.

A. Sachanow, Elektrizitätsleitung von Lösungen in zusammengesetzten Äthern mit kleiner Dielektrizitätskonstante. Journ. d. russ. phys.-chem Ges. **42**, chem. T., 1368, 1910.

E. W. Schmidt, Über den Einfluß des Druckes auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln. Ztschr. f. phys. Chem. **75**, 305—336, 1910.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

H. Haga and **J. Boerema,** The electromotive force of the Weston normal cell. Proc. Amsterdam **13**, 587—595, 1910.

F. Pollitzer, Bestimmung spezifischer Wärmen bei tiefen Temperaturen und ihre Verwertung zur Berechnung elektromotorischer Kräfte. Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 5—14, 1911.

N. Hesehus, Die Kontaktelektrisierung in ihrer Abhängigkeit von der Ionendissoziationsfähigkeit und der Oberflächendichte der Körper. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **12**, 1051—1053, 1910.

G. N. Lewis and **Ch. A. Kraus,** The potential of the sodium electrode. Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1459—1468, 1910.

P. Bary, Force electromotrice due à la gravitation au sein des electrolytes. Journ. de phys. **9**, 901—905, 1910.

A. B. Lamb, Das Potential des Eisens aus Gleichgewichtsmessungen berechnet. Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1214—1220, 1910.

R. Schildbach, Über das elektrochemische Verhalten des Kobalts. Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 967—979, 1910.

E. P. Schoch and **C. P. Randolph,** The behavior of iron and nickel anodes in various electrolytes. Journ. phys. chem. **14**, 719—737, 1910.

G. Guglielmo, Sulla sede della forza elettromotrice delle coppie voltaiche. Lincei Rend. **19**, 496—501, 1910.

G. Guglielmo, Sul valore delle componenti della forza elettromotrize delle copie voltaiche. Lincei Rend. **19,** 572—578, 1910.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

H. A. Lorentz, Alte und neue Fragen der Physik. Phys. Ztschr. **11,** 1234—1257, 1910.

J. H. Jeans, On Non-Newtonian mechanical systems and Planck's theory of radiation. Phil. Mag. **20,** 943—954, 1910.

H. A. Wilson, On the statistical theory of radiation. Phil. Mag. **20,** 904, 1910.

H. A. Wilson, The electron theory of the optical properties of metals. Phil. Mag. **20,** 835—844, 1910.

J. Kunz, On the electromagnetic emission theory of light. Sill. Journ. **30,** 313—327, 1910.

O. W. Richardson, Gravitation and the electron theory. Phys. Rev. **31,** 609—616, 1910.

J. W. Nicholson, The accelerated motion of a dielectric sphere. Phil. Mag. **20,** 828—835, 1910.

J. Ishiwara, Zur Theorie der elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **5,** 310—327, 1910.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

A. Lenert, Die Dielektrizitätskonstanten der Halogenverbindungen des Bleies. Verh. d. D. Phys. Ges. **12,** 1051—1053, 1910.

K. Honda, Die magnetischen Eigenschaften der Materialien und die molekulare Theorie. Phys. Ztschr. **11,** 1078—1082, 1910.

R. Gans, Zur Theorie des Ferromagnetismus. 4. Mitteilung: Magnetisch korrespondierende Zustände. Ann. d. Phys. **33,** 1065—1095, 1910.

G. Panebianco, Sulla suscettibilità magnetica dei metalli ferromagnetici in campi deboli. Rend. di Napoli **16,** 216—221, 1910.

P. Weiß et **H. K. Onnes,** Recherches sur l'aimantation aux très basses températures. Arch. sc. phys. et nat. **30,** 341—355, 449—475, 1910.

E. Take, Alterungs- und Umwandlungsstudien an Heuslerschen ferromagnetisierbaren Aluminium-Manganbronzen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12,** 1059-1084, 1910.

O. Grotrian, Der Eisenzylinder im homogenen Magnetfelde. Ann. d. Phys. **34,** 1—56, 1911.

W. Brown, Mechanical stress and magnetisation of iron. Proc. Dublin Soc. **12,** 480—499, 1910.

W. Brown, Chrom steele permanent magnets. Proc. Dublin Soc. **12,** 353, 1910.

R. A. Hadfield and **B. Hopkinson,** The magnetic properties of iron and its alloys in intense fields. Electrician **66,** 324—326, 1910.

A. Perrier, Les variations thermiques de l'hystérèse tournante et de l'hystérèse alternative. Journ. de phys. **9**, 865—887, 1910.

R. Jouaust, Les propriétés magnétiques du fer aux fréquences élevées. C. R. **151**, 984—985, 1910.

J. A. Ewing, On magnetic hystérésis. Phil. Mag. **20**, 1005, 1910.

S. P. Thomson, On hysteresis loops and Lissajous' figures and on the energy wasted in a hysteresis loop. Proc. Phys. Soc. London **22**, 454 bis 476, 1910.

R. Beattie and **H. Gerrard,** Magnetic hysteresis at the temperature of liquid air. Electrician **66**, 411—415, 1910.

9. Thermische Strahlung, Absorption, Emission und Dispersion fester und flüssiger Körper.

H. A. Lorentz, Alte und neue Fragen der Physik. Phys. Ztschr. **11**, 1234—1257, 1910.

H. A. Wilson, On the statistical theory of radiation. Phil. Mag. **20**, 904, 1910.

H. A. Wilson, The electron theory of the optical properties of metals. Phil. Mag. **20**, 835—844, 1910.

A. Einstein u. **L. Hopf,** Über einen Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung und seine Anwendung in der Strahlungstheorie. Ann. d. Phys. **33**, 1096—1104, 1910.

A. Stein, Über molekulare Schwingungen fester Körper. Phys. Ztschr. **11**, 1209—1212, 1910.

P. Debye, Der Wahrscheinlichkeitsbegriff in der Theorie der Strahlung. Ann. d. Phys. **33**, 1427—1434, 1910.

E. Baisch, Versuche zur Prüfung des Wien-Planckschen Strahlungsgesetzes im Bereich kleiner Wellenlängen. Phys. Ztschr. **11**, 1056—1057, 1910.

Warburg u. **Leithäuser,** Über die Konstante c des Strahlungsgesetzes schwarzer Körper. Berl. Ber. 1910, 925.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Eine Beziehung zwischen chemischer Affinität und den lichtelektrischen Effekten des Kaliums in Verbindungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 1039—1048, 1910.

J. Kunz, On the initial velocity of electrons as a function of the wavelength in the photoelectric effect. Phys. Rev. **31**, 536—544, 1910.

L. R. Ingersoll and **J. P. Litteleton jr.,** A new method of determining the optical constants of metals and the optical constants of silicon. Phys. Rev. **31**, 489—499, 1910.

L. Grebe, Über die ultraviolette Absorption des Benzols. Ztschr. f. wiss. Photogr. **9**, 130—140, 1910.

J. H. Hildebrand, Über die Farbe der Jodlösungen. Ztschr. f. phys. Chem. **74**, 679—682, 1910.

C. Eyer, Über das spektrochemische Verhalten und über die Raumerfüllung einiger Stickstoffverbindungen. Diss. Heidelberg 1910.

F. Schwers, Neue Beiträge zur Kenntnis der Lösungen. I. Zusammenhang zwischen Dichte und Brechung von binären Mischungen. Ztschr. f. phys. Chem, **75**, 357—364, 1910.

F. Schwers, Neue Beiträge zur Kenntnis der Lösungen. IV. Dichte, Brechung und magnetische Rotation von dissoziierten Gemischen. Ztschr. f. phys. Chem. **75**, 621—627, 1910.

F. Eisenlohr, Eine Neuberechnung der Atomrefraktionen. I. Ztschr. f. phys. Chem. **75**, 585—607, 1910.

Fr. Schwietring, Über die Totalreflexion natürlichen Lichtes an durchsichtigen einfach brechenden Medien und an durchsichtigen inaktiven Kristallen. Neues Jahrb. f. Min. **30**, 495—509, 1910.

P. Kaemmerer, Über die Reflexion und Brechung des Lichtes an ebenen Grenzflächen optisch aktiver, isotroper, durchsichtiger Kristalle. Neues Jahrb. f. Min. **30**, 510—548, 1910.

W. E. Forel, Über den Einfluß der Gegenwart von Alkalien in Beryll auf dessen optische Eigenschaften. Ztschr. f. Krist. **48**, 462—465, 1910.

H. Rubens u. **R. W. Wood**, Isolierung langwelliger Wärmestrahlung durch Quarzlinsen. Berl. Ber. 1910, 1122—1137.

P. Rossi, La doppia rifrazione accidentale e le azioni elastiche susseguenti nel caucciù. Cim. **20**, 268—277, 1910.

P. Rossi, La doppia rifrazione accidentale delle gelatine studiata in rapporto al loro comportamento elastico. Rend. di Napoli **16**, 181 bis 192, 1910.

P. Rossi, La doppia rifrazione accidentale del celluoide e del vetro studiata in rapporto al loro comportamento elastico. Rend. di Napoli **16**, 206 bis 215, 1910.

A. W. Ewell, Torsional rotatory polarization. Phys. Rev. **31**, 607—608, 1910.

M. Huth, Über Pleochroismus und Zirkularpolarisation flüssiger Kristalle. Über aromatische Verbindungen. Diss. Halle 1910, 53 S.

G. J. Elias, Brechung und magnetische Doppelbrechung von Lösungen seltener Erden. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 955—962, 1910.

Ch. Mauguin, Liquides biréfringents à structure hélicoïdale. C. R. **151**, 1141—1144, 1910.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

J. de Kowalski, La phosphorescence progressive à basse température. C. R. **151**, 810—812, 1910.

J. Becquerel, Sur le renversement des bandes de phosphorescence. C. R. **151**, 981—983, 1910.

E. L. Nichols and **E. Merritt**, Studies in luminescence. XIV. Further experiments of fluorescence absorption. Phys. Rev. **31**, 500—512, 1910.

W. A. Rudge, Tribo-luminescence of uranium. Nat. **85**, 207, 1910.

J. Zürcher, Beiträge zur Kenntnis der Thermolumineszenz. Diss. Bern 1909, 91 S.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

F. A. Saunders, Series in the spectra of calcium, strontium and barium. Astrophys. Journ. **32**, 153—178, 1910.

R. T. Birge, Formulae for the spectral series for the alkali metals and helium. Astrophys. Journ. **32,** 112—124, 1910.

G. Gehlhoff, Über die Emission der Serien- und Grundspektren bei der Glimmentladung der Alkalidämpfe. Verh. d. D. Phys. Ges. **12,** 970 bis 974, 1910.

G. F. Hull, On the apparent periodicity in the spacing of the satellites of some of the mercury lines. Astrophys. Journ. **32,** 226—229, 1910.

Ch. Fabry et **H. Buisson,** Étude de quelques propriétés spectroscopiques et électriques de l'arc entre métaux. Journ. de phys. **9,** 929—961, 1910.

R. Ladenburg, Über Absorption in leuchtendem Wasserstoff. Verh. d. D. Phys. Ges. **12,** 1018—1022, 1910.

R. Ladenburg, Über das Verhältnis von Emissions- und Absorptionsvermögen des leuchtenden Wasserstoffs. Phys. Ztschr. **12,** 5—9, 1911.

C. Böttcher, Photometrische Messung an der gefärbten Bunsenflamme. Diss. Leipzig 1910, 92 S.

H. Konen and **W. Jungjohann,** Studies on the emission of gases. II. On spectral tubes for use with direct current. Astrophys. Journ. **32,** 141 bis 152, 1910.

W. Jungjohann, Über Emission und Absorption leuchtender Gase bei hohen Stromdichten unter Verwendung von Gleichstrom. Ztschr. f. wiss. Photogr. **9,** 84—102, 105—129, 141—168, 1910.

H. Konen, On the reversal of spectral lines. Astrophys. Journ. **32,** 249 bis 257, 1910.

G. A. Hemsalech, L'influence du champ magnétique sur la durée des raies spectrales émises par les vapeurs lumineuses dans l'étincelle électrique. C. R. **151,** 750—752, 1910.

J. Koenigsberger, Über die Bestimmung der Zahl schwingender Teile in Dämpfen, Lösungen, leuchtenden Gasen. Phys. Ztschr. **12,** 1—5, 1911.

G. Claude, Sur les tubes luminescents au néon. C. R. **151,** 1122—1124, 1910.

R. W. Wood, Die Resonanzspektren des Jods. Phys. Ztschr. **11,** 1195 bis 1196, 1910.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

A. Dufour, Nouvelles mesures du phénomène Zeeman présenté par quelques bandes d'émission de molécules de corps à l'état gazeux. Ann. chim. phys. **21,** 568—573, 1910.

A. Garbasso, La trajettoria caratteristica del fenomeno di Zeeman. Lincei Rend. **19,** 562—565, 1910.

P. Gmelin, Über das Verhalten der Quecksilberlinie 5789,88 im magnetischen Felde. Phys. Ztschr. **11,** 1193—1195, 1910.

F. Schwers, Neue Beiträge zur Kenntnis der Lösungen. III. Zusammenhang zwischen Dichte und magnetischer Drehung der Polarisationsebene von binären Mischungen. Ztschr. f. phys. Chem. **75,** 615—620, 1910.

F. Schwers, Neue Beiträge zur Kenntnis der Lösungen. IV. Dichte, Brechung und magnetische Rotation von dissoziierten Gemischen. Ztschr. f. phys. Chem. **75**, 621—627, 1910.

A. Lippmann, Elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten und ihre Beziehung zu chemischer Zusammensetzung und Konstitution. Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 15—20, 1911.

G. J. Elias, Brechung und magnetische Doppelbrechung von Lösungen seltener Erden. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 955—962, 1910.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

D. C. H. Florance, Primary and secondary γ-rays. Phil. Mag. **20**, 921 bis 938, 1910.

E. Marx, Zweite Durchführung der Geschwindigkeitsmessung der Röntgenstrahlen; Experimentaluntersuchung. Ann. d. Phys. **33**, 1305—1391, 1910.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

R. D. Kleeman, The attraction constant of a molecule of a substance and its chemical properties. Phil. Mag. **20**, 905—921, 1910.

A. Lippmann, Elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten und ihre Beziehung zu chemischer Zusammensetzung und Konstitution. Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 15—20, 1911.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Eine Beziehung zwischen chemischer Affinität und den lichtelektrischen Effekten des Kaliums in Verbindungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 1039—1048, 1910.

J. C. Earl, Specific gravities at the melting point in relation to constitution. Chem. News **102**, 265, 1910.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

W. D. Treadwell, Über das elektrolytische Verhalten gemischter Lösungen von Nickelsulfat und Zinksulfat. Diss. Zürich 1909, 78 S.

E. P. Schoch and **C. P. Randolph,** The behavior of iron and nickel anodes in various electrolytes. Journ. phys. chem. **14**, 719—737, 1910.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

J. Elster u. **H. Geitel,** Bemerkungen über die Natur der durch elektrische Entladungen auf Alkalimetallen in Vakuumröhren gebildeten farbigen Schichten. Phys. Ztschr. **11**, 1082—1083, 1910.

C. Doelter u. **H. Sirk,** Über den verschiedenen Einfluß der α-, β- und γ-Strahlen auf die Farben fester Körper. Wien. Ber. **119**, 1091—1100, 1910.

J. Zenneck, Die Verwertung des Luftstickstoffs mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens. Phys. Ztschr. **11**, 1228—1233, 1910.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

A. Coehn, Photochemische Vorgänge in Gasen. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 577—639, 1910.

J. Plotnikow, Photochemische Studien. I. Oxydation des Jodoforms durch Sauerstoff. (Erste Mitteilung.) Ztschr. f. phys. Chem. **75**, 337 bis 356, 1910.

Tian, Sur la nature de la décomposition de l'eau oxygénée produite par la lumière. C. R. **151**, 1040—1042, 1910.

L. Bruner u. **M. Królikowski,** Zur Kenntnis der photochemischen Umlagerung der Maleïnsäure. Krak. Anz. 1910, 192—208.

A. P. H. Trivelli, Einfluß der Korngröße bei der latenten und der sichtbaren photochemischen Zersetzung der Silberhaloide. Ztschr. f. wiss. Photogr. **9**, 168—172, 1910.

G. A. Perley, Experiments on solarization. II. Journ. phys. chem. **14**, 685—708, 1910.

W. H. Idzerda, Antwort an Herrn K. Schaum. Ztschr. f. wiss. Photogr. **9**, 103—104, 1910.

R. E. Liesegang, Über die Reifung von Silberhaloidemulsionen. Ztschr. f. phys. Chem. **75**, 374—377, 1910.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

R. J. Strutt, Helium and geological time. Nat. **85**, 43, 1910.

J. Koenigsberger, Berechnungen des Erdalters auf physikalischer Grundlage. Geolog. Rundsch. **1**, 241—249, 1910.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

J. A. Gray and **W. Wilson,** The heterogeneity of the β-rays from a thick layer of radium *E*. Phil. Mag. **20**, 870—875, 1910.

S. Russ and **W. Makower,** The deflexion by an electrostatic field of radium *B* on recoil from radium *A*. Phil. Mag. **20**, 875—882, 1910.

W. Makower and **E. S. Evans,** The deflexion by a magnetic field of radium *B* on recoil from radium *A*. Phil. Mag. **20**, 882—886, 1910.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

L. Kolowrat, Über die Entwicklung der Emanation durch Radiumsalze. Le Rad. **7**, 266—269, 1910.

R. W. Boyle, The volatilization of radium emanation at low temperatures. Phil. Mag. **20**, 955—966, 1910.

W. Marckwald, Zur Kenntnis des Mesothoriums. Chem. Ber. **43**, 3420 bis 3422, 1910.

C. Auer v. Welsbach, Mitteilungen der Radium-Kommission der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften. VI. Über die chemische Untersuchung der Aktinium enthaltenden Rückstände der Radiumgewinnung. I. Teil. Wien. Ber. **119**, 1011—1054, 1910.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

A. Gockel, Die Radioaktivität von Gesteinen. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 487—527, 1910.

R. J. Strutt, Helium and geological time. Nat. **85**, 43, 1910.

J. Koenigsberger, Berechnungen des Erdalters auf physikalischer Grundlage. Geolog. Rundsch. **1**, 241—249, 1910.

K. W. F. Kohlrausch, Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität. XLIII. Über Radiuminduktionen in der Atmosphäre. Wien. Anz. 1910, 390—391.

Niederstadt, Radioaktivität der Mineralquellen. Elektrochem. Ztschr. **17**, 219—220, 1910.

B. Hesius, Die Restaktivität einiger Heilquellen. Diss. Halle 1910, 29 S.

G. Massol, Sur la composition chimique des gaz spontanés de la source thermo-minérale d'Uriage (Isère). C. R. **151**, 1124—1126, 1910.

P. Rossi, L'equilibrio radio-attivo nella cotunnite vesuviana. Lincei Rend. **19**, 578—583, 1910.

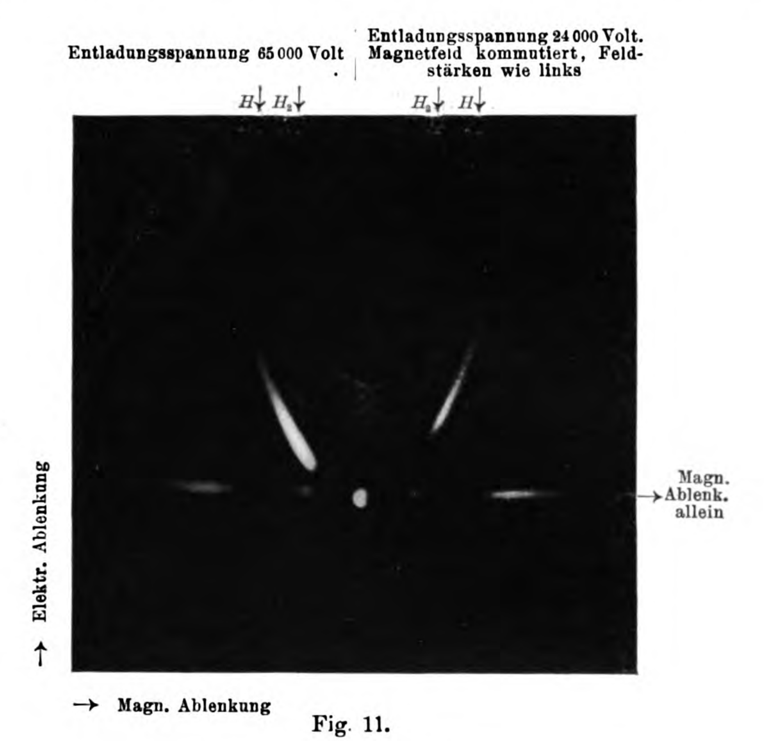

Entladungsspannung 65 000 Volt
Entladungsspannung 24 000 Volt. Magnetfeld kommutiert, Feldstärken wie links
H H_2
H_2 H
Elektr. Ablenkung
Magn. Ablenk. allein
Magn. Ablenkung

Fig. 11.

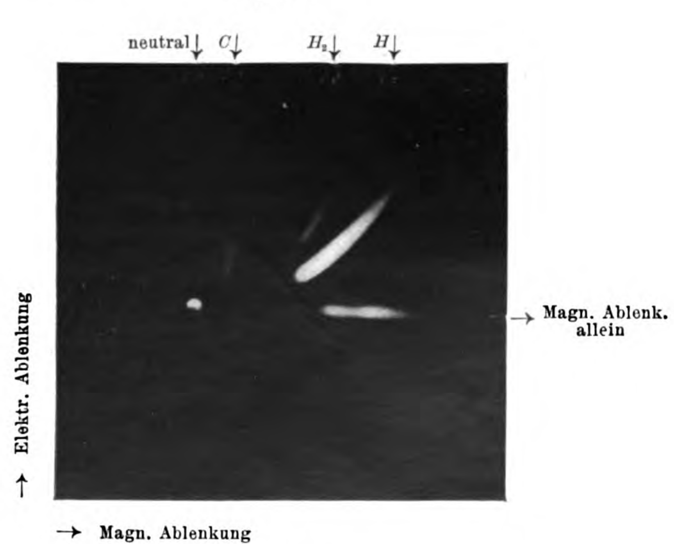

neutral
C
H_2
H
Elektr. Ablenkung
Magn. Ablenk. allein
Magn. Ablenkung

Fig. 12.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

8. Band. Jahr 1911. Heft 2.

Originalabhandlungen.

Strahlen positiver Elektrizität.

Von **Sir J. J. Thomson.**

Mit 21 Figuren im Text und auf 1 Tafel (II).

Im Oktoberheft des Jahrganges 1910 des Philosophical Magazine habe ich einige Versuche über positive Strahlen beschrieben, die ich mit sehr großen Entladungsröhren angestellt hatte. Mit derartigen Röhren ist man in der Lage, bei sehr niedrigen Drucken zu arbeiten, ohne daß die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden in solchem Maße steigt, daß die Röhre durch Funkendurchschlag gefährdet würde. Bei diesen niedrigen Drucken habe ich gefunden, daß die Zeichnungen auf dem Phosphoreszenzschirm, welche die positiven Strahlen nach ihrem Durchgange durch elektrische und magnetische Felder hervorbringen, voneinander getrennte parabolische Kurven waren. Der Wert von e/m ist für die Teilchen, welche den Schirm längs einer dieser Parabeln treffen, konstant. Ich beobachtete Parabeln, die Werte von e/m ergaben, wie sie dem Wasserstoffatom, dem Wasserstoffmolekül, dem Heliumatom, dem Kohlenstoffatom, dem Sauerstoffatom und dem Quecksilberatom entsprechen. Bereits früher[1]), im Jahre 1907, hatte ich die Kurven beobachtet, die dem Wasserstoffatom und dem Wasserstoffmolekül, sowie dem Heliumatom entsprechen. Bei allen diesen Versuchen wurden die Strahlen durch die Phosphoreszenz nachgewiesen, die sie an einem Willemitschirm hervorriefen. Ein derartiger Schirm liefert indessen keine bleibende Aufzeichnung der Kurven, welche die positiven Strahlen auf ihm beschreiben, und genaue Messungen der Dimensionen und der Lage der leuchtenden Kurven gestalten sich schwieriger, als sie an einem Photogramm sein würden. Aus diesen Gründen habe ich mich bemüht, photographische Methoden auf die Untersuchung dieser Strahlen anzuwenden. Zunächst versuchte ich, die Leuchterscheinung auf dem Schirm mittels einer sehr großen Por-

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **13**, 561, 1907.

trätlinse zu photographieren; ich gab dieses Verfahren auf, weil ich fand, daß Expositionen von mehreren Stunden erforderlich waren, um irgendwelche Wirkung auf der photographischen Platte zu erhalten. Abgesehen von der Langwierigkeit dieses Verfahrens, ist es schwierig, die Bedingungen in der Röhre so lange hinreichend konstant zu halten. Wie ich indessen sehe, ist es neuerdings Dechend und Hammer[1]) gelungen, die Kurven, die mehreren Gasen entsprechen, auf diesem Wege zu photographieren.

Ein empfindlicheres und zweckmäßigeres Verfahren besteht, wie ich finde, darin, daß man die photographische Platte in die Röhre selbst hineinbringt und die positiven Strahlen unmittelbar auf die Platte statt auf den Willemitschirm fallen läßt. Die photographische Platte ist für diese Strahlen sehr empfindlich, und die Stellen, auf welche die Strahlen fallen, zeichnen sich ab, wenn die Platte entwickelt wird. Die Platte ist viel empfindlicher als der Willemitschirm, und bei einer Expositionsdauer von 3 Minuten zeigen sich auf der Platte Kurven, die auf dem Schirm nicht wahrgenommen werden können[2]).

Ein Verfahren, das ich angewandt habe, um die positiven Strahlen auf photographischem Wege nachzuweisen, war folgendes.

Die photographische Platte ist so in den Deckel eines lichtdichten Kastens A (siehe Fig. 1) eingesetzt, daß sie gegen Licht geschützt ist, wenn der Deckel niedergeklappt ist. Der Boden des Kastens ist an dem Boden der Entladungsröhre befestigt, während der Deckel an einem Stabe B befestigt ist. Dieser wiederum ist an einem Glasstopfen C befestigt, der sich in einer Glasröhre dreht. Röhre und Stopfen sind so eingeschliffen, daß man den Stopfen drehen kann, ohne das Vakuum in der Entladungsröhre zu beeinträchtigen. Der Kasten mit der Platte wurde vor einen Willemitschirm S gestellt, der am Ende der Röhre befestigt war. Wenn der Deckel des Kastens niedergeklappt war, so konnten die positiven Strahlen auf den Schirm fallen. Das Aussehen des Schirmes ließ erkennen, wann der Druck in der Röhre ein solcher war, daß gut ausgebildete positive Strahlen auftraten, und zeigte dadurch an, wann vorteilhaft ein Photogramm aufgenommen werden konnte. Wenn dieses Stadium erreicht war, wurde das Induktorium oder die Influenzmaschine, die zur Erzeugung der Entladung

---

1) Dechend u. Hammer, Ber. Heidelb. Ak. 1910.

2) Nach der Niederschrift dieser Arbeit ist mir eine Arbeit von Koenigsberger u. Kilchling (Verh. D. Phys. Ges. **12**, 995, 1910) zu Gesicht gekommen, in der gleichfalls das Verfahren Verwendung gefunden hat, die Platte in das Innere der Röhre zu bringen.

benutzt wurde, angehalten und der Deckel des Kastens durch Drehen des Stopfens aufgeklappt; der Stopfen wurde so lange gedreht, bis der Deckel gegen im Innern der Röhre angebrachte Anschläge traf, so daß die Platte sich stets in derselben Stellung befand. Die Röhre war mit schwarzem Sammet umgeben, so daß von außen her kein Licht zur

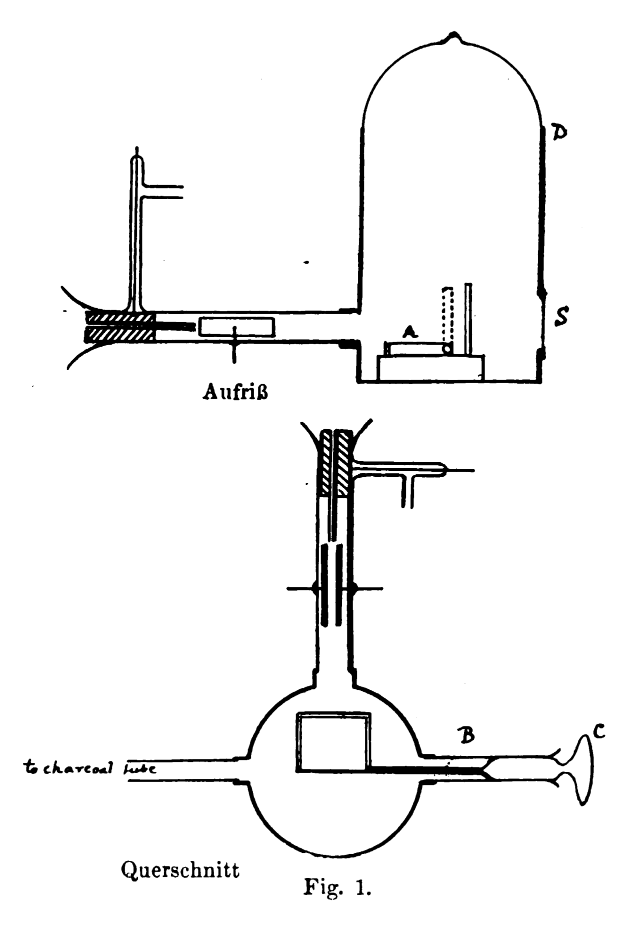


Fig. 1.

Röhre dringen konnte, während in den Hals der Röhre eingesetzte dicht schließende Blenden verhinderten, daß das von der Entladung und von der Phosphoreszenz der Röhrenwandung herrührende Licht die Platte erreichte. Der einzige Weg, auf dem Licht zur Platte gelangen konnte, war der durch die lange und enge Röhre, durch die auch die positiven Strahlen selbst hindurchgingen, und dieses Licht würde einen

kleinen kreisförmigen Fleck auf der Platte hervorrufen, der der Lage nach mit dem Fleck zusammenfiel, den die positiven Strahlen selbst hervorbrachten, wenn sie nicht durch elektrische oder magnetische Kräfte abgelenkt wurden.

Nachdem die Platte eine geeignete Zeit lang den Strahlen ausgesetzt worden war, wurde das Induktorium angehalten und der Stopfen gedreht, so daß die Platte wieder in den Kasten gelegt wurde. Der Deckel der Röhre, D, der mit Siegellack befestigt war, wurde abgenommen, der Kasten aus der Röhre herausgenommen und die Platte entwickelt. Die Plattengröße war 4×4 cm.

Viele Photogramme wurden auch mit einer Anordnung aufgenommen, die Herr F. W. Aston vom Trinity College ersonnen hat. Diese Anordnung ist in Fig. 2 dargestellt. Bei diesem Verfahren wird die Platte an einem Seidenfaden aufgehängt, der um einen Stopfen gewickelt ist; dieser Stopfen ist in einem Glasschliff beweglich. Durch Drehen des Stopfens kann man den Seidenfaden auf- oder abrollen und die Platte heben oder senken. Die Platte gleitet in einem senkrecht angeordneten Kasten aus dünnem Metall, der bis auf die Öffnung A lichtdicht ist; diese Öffnung befindet sich in dem Teil der Röhre, durch den die positiven Strahlen hindurchgehen. Die Öffnungen, die sich auf beiden Seiten des Kastens befinden, sind kreisrund und haben einen Durchmesser von 5 cm. Wenn der Seidenfaden aufgewickelt ist, so befindet sich der Streifen der photographischen Platte oberhalb der Öffnung; die positiven Strahlen können also frei durch die Öffnung hindurchgehen und auf einen dahinter angeordneten Willemitschirm fallen, so daß man sich bequem über den Zustand der Röhre, soweit die Erzeugung positiver Strahlen in Frage kommt, vergewissern kann. Der Kasten ist hinreichend groß, um einen für drei Aufnahmen ausreichenden Film zu fassen. Man senkt die Platte zunächst so weit, daß das untere Drittel der Platte vor die Öffnung kommt und macht eine Aufnahme; dann senkt man die Platte weiter, bis das mittlere Drittel vor die Öffnung kommt und macht eine zweite Aufnahme; darauf senkt man die Platte, bis das obere Drittel vor die Öffnung kommt und macht wieder eine Aufnahme. Auf diese Weise kann man drei Aufnahmen machen, ohne die Röhre zu öffnen. Das ist sehr vorteilhaft, denn die Ablenkungen der verschiedenen positiven Strahlen weichen so sehr voneinander ab, daß sie schwer zu messen sind, wenn sie sich alle auf einer und derselben Platte finden. Beispielsweise ist die magnetische Ablenkung des Wasserstoffatoms ungefähr vierzehnmal so groß wie die des Quecksilberatoms; wenn also die Ablenkung des Wasserstoffatoms

innerhalb des Bereiches der Platte fällt, so wird die des Quecksilberatoms zu klein sein, um genau gemessen werden zu können. Wenn man indessen drei Aufnahmen macht, so kann man bei der ersten eine

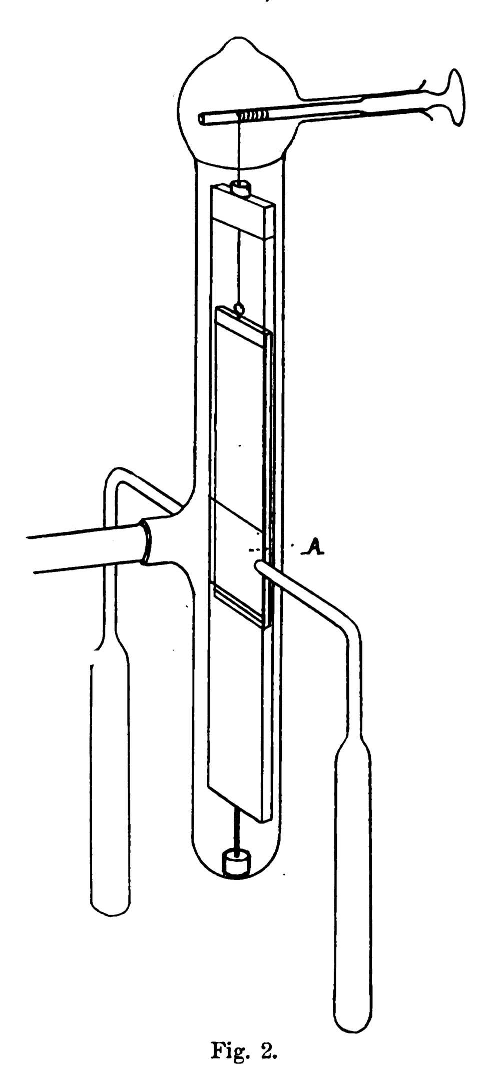


Fig. 2.

kleine magnetische Kraft anwenden und die leichten Atome auf die Platte bekommen; dann kann man bei der zweiten Aufnahme ein stärkeres Magnetfeld anwenden, um die Atome und Moleküle des Sauer-

stoffs und anderer Elemente von ähnlichem Atomgewicht zu untersuchen, während man schließlich bei der dritten Aufnahme ein noch stärkeres Feld anwenden kann, um sehr schwere Atome, beispielsweise die Quecksilberatome, zu untersuchen.

Verfahren zur Entluftung der Röhre.

Das Entluften der Röhre geschah mittels einer Gaedepumpe und mittels Holzkohle, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Die enge Röhre, durch welche die Strahlen hindurchgingen, paßte an dem der photographischen Platte zunächst befindlichen Ende in einen Ebonitstopfen und der Schluß zwischen beiden wurde mit etwas Wachs luftdicht gemacht. Der Schluß zwischen dem Ebonitstopfen und der Glasröhre, in die dieser paßte, wurde auf dieselbe Weise luftdicht gemacht.

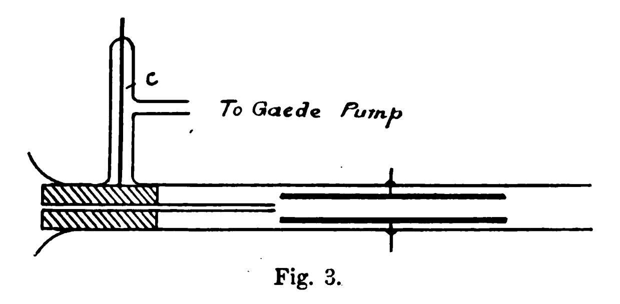


Fig. 3.

Der einzige Weg, auf dem Gas aus der Entladungsröhre in den Raum gelangen konnte, durch den die positiven Strahlen nach ihrem Austritt aus der Röhre hindurchgingen, führte somit durch dieselbe lange enge Röhre, und durch diese sickerte das Gas nur langsam hindurch. Zwei große Röhren mit Holzkohle, die ihrerseits in flüssige Luft tauchten, standen mit diesem Teile des Apparates in Verbindung und hielten den Druck in ihm viel niedriger, als er in der Entladungsröhre war.

Die Verbindung mit der Gaedepumpe war zwischen der Kathode und dem Ebonitstopfen in der Weise hergestellt, wie es Fig. 3 zeigt. Die Kathode paßt ganz dicht in die Röhre, so daß ein erheblicher Druckunterschied zwischen der Entladungsröhre und dem Raum C bestehen kann.

Verfahren zur Füllung der Röhre mit Gasen.

Wenn die Strahlen in irgendeinem besonderen Gase untersucht werden sollten, so ließ ich dauernd einen konstanten Strom dieses Gases durch

die Röhre fließen. Das geschah in der Weise, daß an die Entladungsröhre eine Glasröhre angeschmolzen wurde, deren Ende zu einer äußerst feinen Kapillare ausgezogen wurde; das Ende dieser Kapillaren wurde offen gelassen. Die Kapillare führte durch einen luftdichten Schliff in den Behälter, in dem sich das zu untersuchende Gas befand; dieser Behälter bestand praktisch aus dem Raume oberhalb des Quecksilbers in einem Barometerrohr; durch Verändern des Quecksilberniveaus konnte dann der Druck des Gases in dem Behälter so eingestellt werden, daß bei dauerndem Betriebe der Gaedepumpe der Druck in der Entladungs-

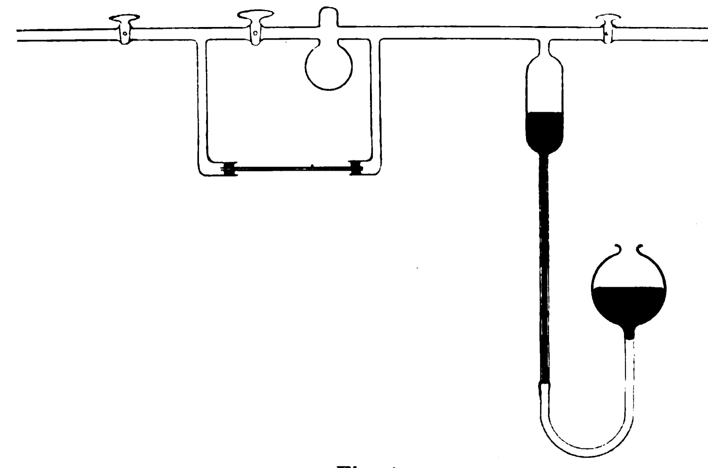


Fig. 4.

röhre hinreichend niedrig war, damit sich die positiven Strahlen gut ausbilden konnten. Die Einzelheiten der Verbindung sind in Fig. 4 dargestellt.

Diskussion der Photogramme.

Das Bild eines typischen Photogramms zeigt Fig. 5 (Tafel II). Auf all diesen Photogrammen rührt die vertikale Ablenkung vom magnetischen, die horizontale vom elektrostatischen Felde her. Viele von den Photogrammen wurden in der Weise aufgenommen, daß das Magnetfeld während der einen Hälfte der Expositionszeit in der einen und während der anderen Hälfte in der entgegengesetzten Richtung wirkte.

Wie ersichtlich sein wird, gehören die Kurven in den Photogrammen zwei Typen an.

1. Wir finden zunächst kurze Parabelbögen von verschiedener Länge, deren Anfänge sämtlich auf derselben Vertikallinie liegen, ein

Zeichen dafür, daß das Minimum der elektrostatischen Ablenkung, welche die Teilchen erfahren, die diese Kurven erzeugen, dasselbe ist, einerlei, welches die Natur der Teilchen ist. Die elektrostatische Ablenkung ist proportional $e/m v^2$, wo e die Ladung des Teilchens, m seine Masse und v seine Geschwindigkeit ist. Wenn nun die Energie des Teilchens davon herrührt, daß seine Ladung durch eine Potentialdifferenz V hindurchfällt, so ist

$$V e = \frac{1}{2} m v^2$$

oder

$$\frac{e}{m v^2} = \frac{1}{2} V.$$

Somit schließen wir, da das Minimum der elektrostatischen Ablenkung für alle Teilchen dasselbe ist, daß das Maximum der Potentialdifferenz, welche jede Gruppe von Teilchen durchfallen hat, dasselbe ist.

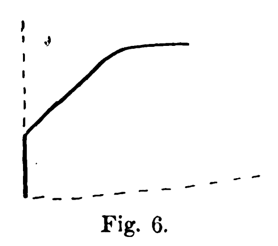


Fig. 6.

2. Der zweite Kurventypus, der auf der Platte zu sehen ist, besteht aus Kurven, die durch den Punkt O hindurchgehen, das heißt durch den Punkt auf der Platte, auf den die Strahlen auffallen, wenn sie weder durch elektrische noch durch magnetische Kräfte abgelenkt werden. Die in der Nähe des Punktes O belegenen Teile dieser Kurven sind gerade Linien, wenn die Enden des elektrischen und des magnetischen Feldes zusammenfallen. Wenn das magnetische Feld über das elektrostatische übergreift, so hat die Kurve die in Fig. 6 wiedergegebene Gestalt. In meiner im Oktoberheft des Philosophical Magazine von 1910 veröffentlichten Arbeit habe ich Gründe für die Annahme angegeben, daß diese Kurven sekundäre positive Strahlen darstellen, die infolge des Durchganges der Primärstrahlen durch das Gas auf dem Wege zur Platte entstehen, und daß die in der Nähe von O belegenen Teile der Kurve, die von Teilchen erzeugt werden, die nur geringe Ablenkungen erfahren haben, daß diese Teile von Strahlen erzeugt worden sind, die nicht das ganze magnetische und elektrische Feld

durchlaufen haben, sondern mehr nach dem Ende dieser Felder zu erzeugt worden sind. Wenn diese Ansicht richtig ist, dann müssen wir, wenn wir die Felder verkürzen, damit auch die Intensität dieser Kurven in der Nähe von O herabsetzen. Um dies zu untersuchen, setzte ich die Länge des Magnetfeldes von 25 mm, dem Werte, den sie bei den meisten Versuchen hatte, auf 6 mm herab. Fig. 7 stellt die benutzte Versuchsanordnung dar. Die Polschuhe A und B, die einen Durchmesser von 6 mm und einen gegenseitigen Abstand von 1 mm hatten, wurden durch Siegellackdichtungen in die seitlichen Ansatzröhren D

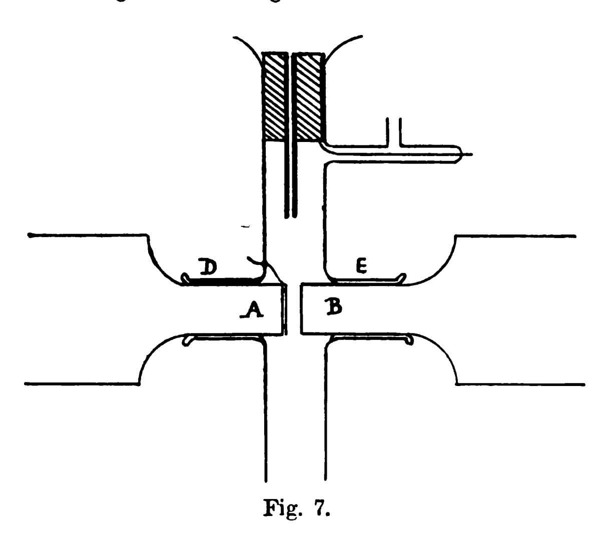


Fig. 7.

und E eingeführt. Die anderen Enden von A und B wurden in die Polschuhe eines kräftigen Elektromagnets eingeschraubt. An einem der Pole, A, wurde ein dünnes Messingstück mittels einer dünnen Siegellackschicht befestigt und dadurch gegen den Polschuh isoliert. Das Messingstück wurde mit dem einen Pole einer Batterie kleiner Sammler verbunden, deren anderer Pol mit der Erde und mit dem andern Polschuh, B, verbunden wurde. Auf diese Weise ließ sich zwischen den Polschuhen ein intensives elektrisches Feld erzeugen, dessen Enden mit denen des Magnetfeldes zusammenfielen. Selbst bei diesen kurzen Polschuhen fand eine sehr beträchtliche Sekundärstrahlenbildung statt; das geht aus dem in Fig. 8 (Tafel II) wiedergegebenen Photogramm hervor. Es muß jedoch bemerkt werden, daß der Druck in diesem Falle nicht sehr niedrig war, da sich infolge eines Zufalles etwas Fett in der Röhre befand und eine beträchtliche Menge Dampf abgab.

Das Photogramm ist insofern interessant, als es zeigt, wie intensiv diese Bildung einer Sekundärstrahlung sein kann. Um dies eingehender zu untersuchen, verringerte ich die Länge des Magnetfeldes auf 1 mm. Das geschah in der Weise, daß ich die Eisenstäbe A und B der Fig. 7 durch dünne Eisenplatten ersetzte und die Stärke des elektrischen und des magnetischen Feldes so weit steigerte, daß sie ausreichten, um merkliche magnetische und elektrische Ablenkungen hervorzurufen, obschon die Bahn der Strahlen durch diese Felder nur 1 mm lang war. In diesem Falle verschwanden alle Kurven vom zweiten Typus vollständig, und die einzigen Kurven auf der Platte waren Parabeln vom ersten Typus. Ein mit dieser Anordnung aufgenommenes Photogramm ist in Fig. 9 (Tafel II) wiedergegeben. Wie man sieht, findet sich nichts auf der Platte, was näher an der Vertikalen läge, als die Anfänge der hellen Parabeln.

Wir würden auch Strahlen vom zweiten Typus erhalten, wenn einige der Primärstrahlen nach dem Durchgange durch die Kathode beim Durchlaufen des elektrischen und des magnetischen Feldes ihre Ladungen verlören. In diesem Falle würden die nahe bei O liegenden Teile der Kurven von solchen Strahlen herrühren, die ihre Ladungen nahe am Anfang des elektrischen und magnetischen Feldes verloren hätten, während in dem Falle, den wir soeben besprochen haben, dieser Teil der Kurven von solchen Strahlen herrühren würde, die nahe am Ende dieser Felder erzeugt worden wären. Unter dem Anfange des Feldes verstehe ich den Teil des Feldes, der der Kathode zunächst liegt, und unter dem Ende des Feldes den Teil, der der photographischen Platte zunächst liegt. Diese Betrachtung führt zu einem Verfahren, mit dessen Hilfe man unterscheiden kann, ob die Kurven vom zweiten Typus auf dem einen oder dem anderen dieser beiden Wege entstehen. Wir wollen nämlich annehmen, daß das elektrische und das magnetische Feld nicht dieselben Grenzen haben, und weiter, daß das Magnetfeld das der photographischen Platte benachbartere sei. Wenn dann die Kurven von solchen Strahlen herrühren, welche durch den Durchgang der unabgelenkten Strahlen durch das Gas erzeugt werden, so werden einige dieser sekundären Strahlen erzeugt werden, während die unabgelenkten Strahlen, nachdem sie das elektrische Feld verlassen haben, durch das Magnetfeld hindurchgehen; die Sekundärstrahlen, die auf diese Weise erzeugt werden, werden magnetische Ablenkungen erfahren, aber keine elektrische, und die Kurve, die sie auf der photographischen Platte verzeichnen, wird einigermaßen der in Fig. 6 dargestellten gleichen. Derartige Kurven sind auf den in Fig. 5 wiedergegebenen

Photogrammen zu sehen. Wenn hingegen die Strahlen nicht zwischen der Kathode und der photographischen Platte erzeugt werden, sondern ihre Ladungen bei ihrer Wanderung durch das elektrische und das magnetische Feld verlieren, so werden einige von ihnen ihre Ladungen einbüßen, während sie sich im elektrischen Felde befinden und bevor sie das magnetische erreicht haben. Diese Strahlen nun werden eine elektrische Ablenkung erfahren, aber keine magnetische, und die Kurven, die sie auf die photographische Platte einzeichnen, werden von der Art sein, wie sie Fig. 10 zeigt.

Die Kurven in den Fig. 6 und 10 sind nach entgegengesetzten Seiten konkav, und dieses Merkmal wird uns in den Stand setzen, darüber zu entscheiden, auf welche Weise die Strahlen entstehen. Nehmen wir beispielsweise die hervorstechendste Kurve vom zweiten Typus für den Fall, daß die Strahlen durch Helium hindurchgehen: Fig. 11 (Tafel II)

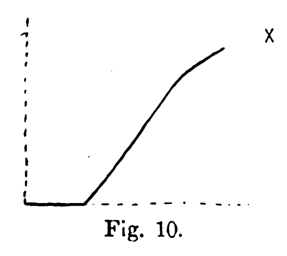


Fig. 10.

stellt die Kurven für Helium für den Fall dar, daß das elektrische und das magnetische Feld nahezu dieselben Grenzen haben. Wie man sieht, ist die mit $\times$ bezeichnete Kurve, und das ist die, welche wir hier behandeln, gegen die Horizontalachse konkav. Wenn wir indessen die Felder voneinander trennen und das magnetische Feld näher an die photographische Platte heranbringen als das elektrische, so ist die Gestalt der Kurve die gleiche, wie sie in Fig. 12 (Tafel II) photographisch wiedergegeben ist: sie ist nunmehr konvex gegen den Nullpunkt und hat den in Fig. 10 dargestellten Typus. Der Wert von m/e ist für diese Kurve zwölfmal so groß wie der für das Wasserstoffatom, und daraus folgern wir, daß die Ionen, welche diese Kurve hervorbringen, nicht aus dem Raume zwischen der Kathode und der photographischen Platte ihren Ursprung nehmen, sondern komplexe Ionen $(He_3)+$ sind, die in dem dunklen Raume in der Entladungsröhre gebildet werden und leicht ihre positive Ladung auf ihrem Wege von der Kathode zur photographischen Platte verlieren.

Die Sekundärstrahlen weisen einige sehr interessante Eigentüm-

lichkeiten auf. Ich teile im folgenden einige der Ergebnisse mit, die ich bei der Untersuchung einer langen Reihe von Photogrammen gewonnen habe. Der Kürze wegen wollen wir das Verhältnis zwischen dem Quotienten m/e für irgendeinen Strahl und dem Werte von m/e für das Wasserstoffatom als das elektrische Atomgewicht des Teilchens bezeichnen, von dem der Strahl gebildet wird.

Sekundärstrahlen, die aus den Atomen des Wasserstoffs bestehen, für welche $e/m = 10^4$ ist, finden sich in sämtlichen Gasen, wenn der Druck nicht allzu niedrig ist. Sie treten sowohl negativ als auch positiv geladen auf, und oft findet sich ein heller Kopf am Ende der negativ geladenen Strahlen, der dem Kopfe der positiv geladenen entspricht. Dies ist in dem Photogramm zu sehen, das in Fig. 8 wiedergegeben ist. Diese Erscheinung rührt meiner Ansicht nach von Sekundärstrahlen her, die erzeugt worden sind, bevor das Magnetfeld erreicht worden war, und die daher sämtlich dem ganzen magnetischen und dem ganzen elektrischen Felde ausgesetzt gewesen sind, und die dann, da sie dieselbe Ablenkung erfahren haben, auch die photographische Platte auf demselben Fleck treffen.

Sekundärstrahlen, die aus dem Molekül des Wasserstoffs bestehen. Obgleich die Primärstrahlen, die dem Wasserstoffmolekül entsprechen, nahezu auf jeder Platte vorkommen, zeichnet sich die vom Wasserstoffmolekül herrührende Sekundärstrahlung im allgemeinen durch Abwesenheit aus. Ein Beispiel hierfür zeigt Fig. 5. Diese Figur gibt das Bild wieder, das man erhält, wenn die in der Röhre befindlichen Gase aus den Gasrückständen bestehen, die nach dem Auspumpen der Luft zurückbleiben, mit der die Röhre ursprünglich gefüllt gewesen war. Das Fehlen der Sekundärstrahlung, die dem Wasserstoffmolekül entspricht, ist sehr scharf ausgeprägt, während die Sekundärstrahlung, die dem Wasserstoffatom entspricht, sehr deutlich zu erkennen ist. Denselben Sachverhalt habe ich gefunden, wenn die Röhre statt des Gasrückstandes Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas, Cyangas oder Chlorwasserstoffgas enthielt. Wenn Helium in der Röhre enthalten ist, so findet man bei manchen Drucken, aber nicht bei allen, eine Sekundärstrahlung, die dem elektrischen Atomgewicht 2 entspricht. In Fig. 16 (Tafel II) ist eine photographische Aufnahme wiedergegeben, die von einer Röhre mit Heliumfüllung gemacht worden ist, und die diesem Typus angehörige Sekundärstrahlung tritt sehr scharf hervor. Ich bin geneigt, die Sache so anzusehen, daß die Sekundärstrahlung im vorliegenden Falle von einem Heliumatom mit zwei Ladungen herrührt, und nicht von einem Wasserstoffmolekül mit

einer Ladung. Ich hatte so viele Photogramme aufgenommen, ehe ich die geringste Andeutung einer Sekundärstrahlung von diesem Atomgewicht erhalten hätte, wenn kein Helium zugegen war, daß ich geneigt war, zu bezweifeln, daß das Wasserstoffmolekül überhaupt als Sekundärstrahlung vorkäme; ganz kürzlich zeigte jedoch eine Röhre, die durch Fett von einem der Stopfen verunreinigt worden war, in der Sekundärstrahlung das Wasserstoffmolekül stärker als das Atom; ein mit dieser Röhre aufgenommenes Photogramm ist in Fig. 14 (Tafel II) dargestellt. Es muß daher, wie ich glaube, einige Arten von Verbindungen des Wasserstoffs geben, aus denen das Wasserstoffmolekül entbunden wird und dann den größeren Teil der auf Wasserstoff zurückzuführenden Sekundärstrahlung bildet, obwohl im Wasserstoff selbst und in zahlreichen anderen Verbindungen des Wasserstoffs gerade das Wasserstoffatom den größeren Teil der Sekundärstrahlung ausmacht. Bemerkenswert ist, daß selbst in einem Falle, wie der in Fig. 14 dargestellte, also in einem Falle, wo das positiv geladene Molekül in der Sekundärstrahlung das positiv geladene Ion bei weitem überwiegt, doch das negativ geladene Wasserstoffmolekül nicht zu entdecken ist, während die Wirkungen des negativ geladenen Wasserstoffatoms ganz deutlich zu erkennen sind.

In vielen Röhren habe ich eine Sekundärstrahlung beobachtet, für welche das elektrische Atomgewicht ungefähr 1,4 beträgt; die von dieser Strahlung herrührenden Kurven auf der Platte sind schwach, doch treten sie bei einer großen Anzahl ganz verschiedener Gase auf, und zwar sowohl mit negativer als auch mit positiver Ladung.

Eine andere Sekundärstrahlung, die stärker ist als die soeben genannte, die aber nicht häufig sehr deutlich ist, ist eine solche mit einem elektrischen Atomgewicht von 3. Diese Sekundärstrahlung ist dann besonders hell, wenn Wasserstoff in der Röhre enthalten ist, während Kohlenstoffverbindungen sie keineswegs in sehr ausgesprochenem Maße zeigen. Das elektrische Atomgewicht würde entweder auf ein komplexes Ion H_3 mit einer Ladung passen, oder auf ein Kohlenstoffatom mit vier Ladungen. Da diese Strahlung anscheinend durch Einführen von Kohlenstoffverbindungen nicht verstärkt wird, so glaube ich, daß die erstere Hypothese die wahrscheinlichere ist. Diese Sekundärstrahlung tritt sowohl mit negativer Ladung auf als auch mit positiver. Die im voraufgegangenen Abschnitt erwähnte Sekundärstrahlung beruht möglicherweise auf diesem Ion mit einer doppelten Ladung.

Einen weiteren Typus einer Sekundärstrahlung, der viel stärker ist als die eben genannten, und der besonders bei Kohlenstoffverbin-

dungen hell hervortritt, bildet eine solche mit einem elektrischen Atomgewicht von 6. Dieser Typus sowohl als auch der vorige sind in Fig. 15 (Tafel II) zu sehen. Ich habe diesen letztgenannten Typus nur beobachtet, wenn Kohlenstoff oder irgendeine seiner Verbindungen zugegen ist, und ich betrachte ihn daher als einem Kohlenstoffatom mit einer doppelten Ladung zukommend. Er findet sich nur mit positiver Ladung.

In Verbindungen, die keinen Kohlenstoff enthalten, findet sich eine Sekundärstrahlung mit einem elektrischen Atomgewicht, das dem letztgenannten sehr nahe kommt, in der Tat so nahe, daß es schwierig wird, zwischen beiden zu unterscheiden; die Messungen, die ich für den Wert von m/e angestellt habe, haben mir aber in diesem Falle für die Strahlung übereinstimmend Werte ergeben, die viel näher an 7 liegen als an 6, und die deutlich höher sind als die für Kohlenstoffverbindungen gewonnenen. Wenn das elektrische Atomgewicht 7 ist, kann es sich möglicherweise um das Stickstoffatom mit einer doppelten Ladung handeln, obschon Stickstoff in der Regel in den positiven Strahlen nicht aufzutreten pflegt. Diese Strahlung kommt nur mit einer positiven Ladung vor, und dadurch wird es unwahrscheinlich, daß es sich um ein Sauerstoffatom mit einer doppelten Ladung handelt, weil Sauerstoff ein großes Bestreben zeigt, mit einer negativen Ladung aufzutreten. In manchen Fällen ist diese Sekundärstrahlung die stärkste auf der Platte.

Beim Helium ist die stärkste Strahlung von dem Typus, den wir hier betrachten, eine solche mit einem elektrischen Atomgewicht gleich 12. Diese Strahlung wird durch die ausgezogene Linie angedeutet, die in Fig. 11 durch den Nullpunkt geht. Die bereits beschriebenen Versuche zeigen, daß diese Strahlung von Teilchen herrührt, die bereits geladen sind, wenn sie durch die Öffnung in der Kathode hindurchgehen, von denen aber einige beim Durchlaufen des elektrischen und des magnetischen Feldes ihre Ladung einbüßen. Wir haben es also hier mit einem Falle von Wiedervereinigung zu tun und nicht eigentlich mit dem Falle einer richtigen Sekundärstrahlung oder Dissoziation von der Art, wie sie die Strahlungen mit den Atomgewichten 1, 3 und 6 hervorbringen. Die Strahlung mit dem Atomgewicht 12, die auftritt, wenn das Gas Helium ist, habe ich mit negativer Ladung nicht gefunden. Ihr Atomgewicht läßt vermuten, daß der Träger dieser Strahlung das Aggregat $(He)_3 +$ ist.

Beim Sauerstoff habe ich drei Arten einer Strahlung vom hier behandelten Typus gefunden, deren Atomgewichte 16 bzw. 48 und 96

sind. Das erste dieser Atomgewichte entspricht dem Sauerstoffatom; diese Strahlung ist bei weitem die stärkste unter den dreien. Das zweite entspricht dem Molekül (O_3) , also einem Molekül Ozon mit einer positiven Ladung, während das dritte dem Aggregat $(O_6)_+$ entspricht. Hier ist die Anmerkung von Interesse, daß, wie Ladenburg und Lehmann gefunden haben[1]), eine polymere Verbindung des Sauerstoffs, die komplexer als Ozon war, entstand, wenn die elektrische Entladung durch Sauerstoff bei niedrigem Druck hindurchging. Es gelang Ladenburg und Lehmann, diese Modifikation mit Hilfe von flüssiger Luft aus dem Gase ausfrieren zu lassen, und sie schrieben ihrem Molekül die Zusammensetzung O_6 zu. Die Sekundärstrahlung, die O_3 und O_6 entspricht, ist schwach. Es ist mir bisher noch nicht gelungen, eine Spur von ihr mit negativer Ladung zu entdecken. Die Sekundärstrahlung mit negativer Ladung, die dem Sauerstoffatom entspricht, ist außerordentlich scharf ausgeprägt; sie ist tatsächlich, nächst der H_--Strahlung, im allgemeinen der hervortretendste Bestandteil der negativ geladenen Strahlung. Bei der Primärstrahlung in Sauerstoff besteht die Strahlung aus O_+ und $(O_2)_+$. Die Strahlen für Sauerstoff zeigt Fig. 16.

Ein anderes Gas, in dem die Strahlung interessant ist, ist Quecksilberdampf. Wir erhalten hier eine Strahlung, die dem elektrischen Atomgewicht 200 entspricht, also dem Quecksilberatom, und zwar sowohl bei der primären als auch bei der sekundären Strahlung. Bei der Sekundärstrahlung haben wir außerdem noch zwei Strahlungsarten, eine mit einem elektrischen Atomgewicht von 100, die vermutlich ein Quecksilberatom mit einer doppelten Ladung ist. Die Leichtigkeit, mit der das Quecksilberatom eine doppelte Ladung aufnimmt, wird eine eigentümliche Erscheinung erklären, welche die Linie, die dem Quecksilberatom in der Primärstrahlung entspricht, häufig aufweist. Diese Erscheinung ist in Fig. 17 (Tafel II) dargestellt. Neben dem hellen Schweife α, dessen Kopf in derselben Vertikallinie liegt wie die Köpfe der übrigen hellen Primärstrahlungen, finden wir auf derselben Parabel wie α noch einen hellen Fleck β, dessen horizontale Ablenkung nur halb so groß ist wie die von α. Da β und α auf derselben Parabel liegen, so ist der Wert von e/m für die Teilchen in β derselbe wie für die in α, und da die horizontale Ablenkung von β nur halb so groß ist wie die von α, so ist die kinetische Energie der Teilchen in β doppelt so groß wie die der Teilchen in α. Das ist

1) E. Ladenburg u. E. Lehmann, Ann. d. Phys. (4) **21**, 315, 1906.

genau der Sachverhalt, den wir finden würden, wenn die Teilchen in β, während sie sich in der Entladungsröhre vor der Kathode befanden und der Einwirkung des elektrischen Feldes im dunklen Raume ausgesetzt waren, eine doppelte Ladung besessen und nach ihrem Durchgang durch die Kathode und vor ihrer Ankunft im elektrischen und magnetischen Felde eine ihrer Ladungen verloren hätten.

Auf einigen Platten finden sich auf der Parabel, die dem Wasserstoffatom entspricht, zwei helle Flecken, aber in diesem Falle ist die horizontale Ablenkung des anormalen Flecks doppelt so groß wie die des normalen. Die einfachste Erklärung für diesen Fleck ist die, daß er nicht von einem Wasserstoffatom mit einer Ladung herrührt, sondern von einem Wasserstoffmolekül mit zwei Ladungen, und daß das Molekül die eine dieser Ladungen nach seinem Durchgang durch die Kathode erworben hat. Falls die Verdoppelung der Ladung au diese Weise entstanden sein sollte, würde sie die kinetische Energie nicht beeinflussen, hingegen würde sie die Ablenkung verdoppeln, welche durch das elektrostatische Feld hervorgerufen wird, und würde den Fleck auf die Kurve bringen, für die e/m den Wert hat, der auf das Wasserstoffatom mit einer Ladung zutrifft. Fig. 17a (Tafel II) zeigt einen derartigen Fleck.

Der andere Typus einer Sekundärstrahlung im Quecksilberdampf ist eine Strahlung mit einem elektrischen Atomgewicht von 800. Dieses Atomgewicht würde vier Atomen Quecksilber mit einer elektrischen Ladung zwischen ihnen entsprechen. Das Vorhandensein von derartigen Teilchen in der Sekundärstrahlung, sowie von O_3 und O_6 beim Sauerstoff und von H_3 beim Wasserstoff bildet einen experimentellen Beweis für das Vorkommen von Aggregaten, die sich rings um ein geladenes Ion gebildet haben. In einer der Theorien der elektrischen Entladung in Gasen nimmt man das Vorkommen solcher Aggregate an, um zu erklären, wieso die Geschwindigkeit der Ionen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes keine größere ist als die tatsächlich vorhandene. Die geringe Größe der Geschwindigkeit läßt sich auch als eine Folge der Ladung an dem Ion erklären, so daß wir das Vorkommen dieser Aggregate nicht auf Grund von Betrachtungen über die Geschwindigkeit des Ions ableiten können. Es mag noch betont werden, daß die von diesen Aggregaten herrührende Strahlung in jedem Falle im Vergleich zu der von dem einzelnen Atom herrührenden Strahlung schwach ist, so daß bei den niedrigen Drucken, bei denen die Versuche über positive Strahlen angestellt werden, die Anzahl dieser komplexen Aggregate im Vergleich zu jener der einfachen Atome sehr klein ist.

Im Sumpfgas besteht eine Sekundärstrahlung mit einem elektrischen Atomgewicht von 36; dieses würde sich durch ein Aggregat von drei Kohlenstoffatomen mit einer Ladung zwischen ihnen erklären lassen.

Tabelle der Sekundärstrahlung.

Elektrisch. Atomgewicht	Vorzeichen der Ladung	Gase, in denen sich die Sekundärstrahlung findet	Bemerkungen	Natur der Strahlung
1	+ und —	In allen Gasen	Wasserstoffatom	Dissoziation
1,4	+ und —	Im allgemeinen schwach; am hellsten im Wasserstoff	$(H_3) \pm \pm$?	Dissoziation
2	+	In Helium bei gewissen Drucken; ferner in gewissen Kohlenwasserstoffen	Im ersten Falle $He++$, im letzteren Falle $(H_2)+$	Dissoziation
3	+ und —	Besonders hell in Wasserstoff; nicht übermäßig hell in Kohlenwasserstoffen	Wahrscheinlicher $(H_3)+$ als $C+\pm\pm\pm$	Dissoziation
6	+	Besonders hell in Kohlenstoffverbindungen	$C++$	
7	+	Findet sich am häufigsten, wenn keine Kohlenstoffverbindungen zugegen sind	$N++$?	
12	+	Findet sich in Helium und ist im allgemeinen die hellste Linie dieser Klasse in diesem Gase	$(He)_3+$	Vereinigung
16	+ und —	In Sauerstoff; ist eine der hellsten Linien auf der negativen Seite	$O\pm$	
26	+ und —	In Cyangas; auch auf der negativen Seite hell	$(CN)\pm$	
36	+	In CH_4	$(C_3)+$	
48	+	In Sauerstoff	$(O_3)+$ schwach	
72—78	+	In den meisten Kohlenwasserstoffen; ferner in CO und CN	$(C_6)+$ oder $(C_6H_6)+$	
96	+	In Sauerstoff	$(O_6)+$ schwach	
100	+	In Quecksilberdampf	$(Hg)++$	
200	+	In Quecksilberdampf	$Hg+$	
800	+	In Quecksilberdampf	$(Hg_4)+$ schwach	

In andern Kohlenwasserstoffen, sowie auch in CO und CN ist die stärkste Sekundärstrahlung eine derartige, daß die Messungen der magnetischen Ablenkung dafür Werte ergeben, die sich zwischen 72 und 78 bewegen. Das ist die starke Sekundärstrahlung, die man in Fig. 18 (Tafel II) sieht. Bei dieser Aufnahme war das Gas in der Röhre CO. Ein Aggregat von sechs Kohlenstoffatomen, oder ein Molekül Benzol, C_6H_6, mit einer Ladung würde elektrische Atomgewichte ergeben, die innerhalb der Versuchsfehlergrenzen mit der genannten übereinstimmen würden.

Ich habe diese für die Sekundärstrahlung der bislang untersuchten Gase gewonnenen Ergebnisse in der vorstehenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Die erste Spalte der Tabelle enthält das elektrische Atomgewicht der Teilchen in der Strahlung, die zweite das Vorzeichen der Ladung an diesen Teilchen (so bedeutet „+", daß die Teilchen immer positiv geladen sind, „+ und —", daß sie sowohl mit negativer als auch mit positiver Ladung auftreten), die dritte Spalte enthält den Namen des Gases, das die Strahlung liefert, die vierte Spalte die vermutliche Zusammensetzung des Teilchens; die fünfte Spalte endlich gibt an, ob es sich um eine eigentliche Sekundärstrahlung handelt, das heißt um eine Strahlung, die auf einer Dissoziation beruht, welche erfolgt ist, nachdem die Strahlen durch die Kathode hindurchgegangen sind, oder aber um eine Wiedervereinigung.

Primärstrahlen.

Die Primärstrahlen sind es, die auf der photographischen Platte abgetrennte parabolische Kurven hervorrufen, die nicht durch den Nullpunkt gehen. Die Primärstrahlen, die ich in den bislang untersuchten Gasen gefunden habe, sind folgende.

a) Wasserstoff.

Es kommen zwei Arten von Primärstrahlen vor mit den elektrischen Atomgewichten 1 bzw. 2; sie entsprechen dem Wasserstoffatom und dem Wasserstoffmolekül. Das Helligkeitsverhältnis der dem Atom und dem Molekül zukommenden Kurven ist sehr verschieden, je nach den Bedingungen bei der Entladung; in einigen Fällen ist die Kurve, die von dem Molekül herrührt, überaus schwach, während sie in anderen Fällen bei weitem die hellere von beiden ist. Ich habe niemals Strahlen entdeckt, die von negativ geladenen Molekülen herrührten, wogegen die von negativ geladenen Atomen herrührenden Strahlen ausnahmslos vorhanden sind, sofern nicht der Gasdruck in der Entladungsröhre außergewöhnlich niedrig ist.

b) Sauerstoff.

Die für Sauerstoff charakteristischen Primärstrahlen haben die elektrischen Atomgewichte 16 und 32 und rühren vom Sauerstoffatom bzw. vom Sauerstoffmolekül her. Strahlen mit diesen Atomgewichten und negativer Ladung treten sehr scharf hervor, und die einzigen, die es auf der negativen Seite mit ihnen aufnehmen könnten, sind die vom Wasserstoffatom herrührenden. In Fig. 16 haben wir einen Abdruck des Photogrammes, das mit Sauerstoff bei sehr niedrigem Druck in der Röhre aufgenommen worden ist.

c) Kohlenoxyd.

Die elektrischen Atomgewichte der für Kohlensäure charakteristischen Primärstrahlen sind 12, entsprechend dem Kohlenstoffatom mit einer Ladung; 16, entsprechend dem Sauerstoffatom; 32, entsprechend dem Sauerstoffmolekül. Ferner ist eine Strahlung vorhanden mit einem Atomgewicht von ungefähr 47; das mag ein Molekül Ozon sein, das ein Atomgewicht von 48 haben würde, oder möglicherweise ein Molekül Kohlensäure, das ein Atomgewicht von 44 haben würde. Danach würde anscheinend das Molekül CO beim Durchgange der Entladung durch dieses Gas nicht unter den positiven Strahlen auftreten. Fig. 18 (Tafel II) gibt eine mit diesem Gase gemachte Aufnahme wieder.

d) Sumpfgas.

Die elektrischen Atomgewichte sind einerseits 16 — und dabei handelt es sich wahrscheinlicher um das Molekül CH_4 als um das Sauerstoffatom, denn es tritt nicht auf der negativen Seite auf — andererseits 28. Letzteres bezieht sich möglicherweise auf ein Molekül Azetylen, C_2H_2, das ein Atomgewicht von 26 ergeben würde. Es verdient bemerkt zu werden, daß auf dieser Platte keine Linien mit einem Atomgewicht 12 vorkamen, obwohl sie bei den übrigen untersuchten Kohlenstoffverbindungen, beim Kohlenoxyd und beim Cyangas, vorhanden waren. Fig. 19 (Tafel II) gibt die mit diesem Gase gemachte Aufnahme wieder.

e) Cyangas.

Die elektrischen Atomgewichte für die Primärstrahlen sind 12, entsprechend dem Kohlenstoffatom, und 26, entsprechend dem Molekül CN. Es ist bemerkenswert, daß sich das letztgenannte auch mit einer negativen Ladung findet. Fig. 20 (Tafel II) gibt das mit diesem Gase aufgenommene Photogramm wieder.

f) Helium.

Die Linie, die dem elektrischen Atomgewicht 4 entspricht und vom Heliumatom herrührt, ist außerordentlich kräftig und läßt sich nachweisen, sobald nur eine ganz geringe Menge Helium in der Entladungsröhre enthalten ist. Die am stärksten hervortretende Linie in Fig. 21 (Tafel II) rührt vom Helium her; die Röhre enthielt außerdem noch andere Gase.

g) Chlorwasserstoffgas.

Die Primärstrahlen waren das Wasserstoffatom und das Wasserstoffmolekül, sowie noch eine sehr schwache Strahlung; diese kommt vermutlich dem Chloratom zu, denn sie hatte ein elektrisches Atomgewicht von annähernd der richtigen Größe; sie war zu schwach, um einer genauen Messung zugänglich zu sein. Sie war jedoch auf der negativen Seite kräftiger. Die Sauerstofflinie war in diesem Gase außergewöhnlich kräftig.

Ein sehr bemerkenswerter Umstand, der aus dem Studium dieser Strahlen hervorgeht, ist die Leichtigkeit, mit welcher der Wasserstoff eine negative Ladung annimmt; diese Leichtigkeit steht nicht recht im Einklang mit der gewöhnlichen Ansicht über den elektropositiven Charakter des Wasserstoffs. Von dieser Ausnahme abgesehen, wird die negative Ladung, soweit meine Beobachtungen sich erstrecken, von den Ionen, und nur von den Ionen angenommen, die ausgesprochen elektronegative chemische Eigenschaften besitzen, zu denen also Wasserstoff nicht gehört. Die Gase, die auf der negativen Seite vorkommen, sind O, Cl, CN, lauter durchaus anerkannt elektronegative Ionen. Wir haben hier somit anscheinend einen direkten experimentellen Beweis dafür, daß die Atome der elektronegativen Elemente eine negative Ladung annehmen können, wenn die Atome der übrigen Elemente es unter denselben Bedingungen nicht tun.

Lange und kurze Linien.

Die Länge der Parabeln in den Photogrammen ist von Kurve zu Kurve sehr verschieden; die am wenigsten abgelenkten Teile liegen sämtlich auf derselben Vertikalen; das ist, wie wir gesehen haben, ein Zeichen dafür, daß die größte Potentialdifferenz, durch welche die Teilchen hindurchgegangen sind, für alle die verschiedenen Arten von Teilchen, die zur Entstehung dieser Linien Anlaß geben, dieselbe ist. Diese Potentialdifferenz ist vermutlich die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und dem negativen Glimmlicht. Obgleich die kleinste

horizontale Ablenkung bei sämtlichen Kurven dieselbe ist, ist die größte selbst dann sehr verschieden, wenn der Druck des Gases in der Röhre überaus gering ist. Wie aus den wiedergegebenen Photogrammen ersichtlich sein wird, sind einige der Kurven überaus kurz, so kurz, daß die horizontale Ablenkung irgendeines der Teilchen, von denen die Kurven hervorgerufen sind, nicht viel größer als die Mindestablenkung ist; das ist ein Zeichen dafür, daß alle diese Teilchen praktisch durch das Maximum der Potentialdifferenz hindurchgegangen sind und demnach vermutlich in der Nähe der Grenzen des negativen Glimmlichts erzeugt worden sind. Andererseits finden sich auf demselben Photogramm einige Kurven von großer Länge, bei denen das Maximum der horizontalen Ablenkung mindestens fünf- bis sechsmal so groß ist wie das Minimum; die Teilchen, welche die größte Ablenkung erfahren haben, sind demnach durch eine Potentialdifferenz hindurchgegangen, die weniger als den fünften Teil der Potentialdifferenz zwischen der Kathode und dem negativen Glimmlicht betragen hat. Da die elektrische Kraft in der Nähe der Kathode rasch zunimmt, so wird in einer Entfernung von der Kathode, die viel kleiner ist als der fünfte Teil der Schichtdicke des dunklen Raumes, eine Potentialdifferenz vorhanden sein, die sich auf den fünften Teil der über den ganzen dunklen Raum herrschenden beläuft. Wir ziehen daher die Schlußfolgerung, daß die Teilchen, welche diese großen Ablenkungen erfahren, ganz nahe an der Kathode erzeugt worden sein müssen, daß somit die Erzeugung dieser Teilchen nahezu im ganzen dunklen Raum vor sich gehen muß. Es ist recht bemerkenswert, daß auf einigen der Photogramme sämtliche Linien ganz lang sind und keine Anzeichen irgendwelcher Teilchen vorhanden sind, die ausschließlich an der Grenze zwischen dem dunklen Raum und dem negativen Glimmlicht erzeugt worden sind. Die sehr scharfe Grenzlinie, die im allgemeinen den Übergang vom dunklen Raum zum negativen Glimmlicht kennzeichnet, würde uns veranlassen, zu erwarten, daß mit diesem Gebiet irgendeine Art chemischer Umwandlung verbunden ist, die im übrigen Teile des dunklen Raumes nicht vorkommt. Das scheint indessen nicht notwendig der Fall zu sein, da es mehrere Gase gibt, bei denen keine kurzen Linien wahrzunehmen sind. Ein solches Gas ist Sauerstoff, und dieses Gas ist auch eins von denen, bei welchen der Gegensatz zwischen dem negativen Glimmlicht und dem dunklen Raum besonders scharf ausgeprägt ist.

Mit einigen wenigen Ausnahmen, die wir später betrachten wollen, ist der hellste Teil der Parabeln, die den Primärstrahlen entsprechen,

der Teil, der die geringste elektrostatische Ablenkung erfahren hat. Die Strahlen, welche diesen Teil der Parabel hervorbringen, sind die, welche die größte kinetische Energie haben und naturgemäß eine größere Wirkung hervorbringen als die gleiche Anzahl von Teilchen mit geringerer kinetischer Energie. Der Intensitätsabfall, den man findet, wenn man vom Kopf der Parabel rückwärts geht, scheint in einigen Fällen größer zu sein, als sich aus der Abnahme der kinetischen Energie erklären läßt, und scheint auf eine beträchtliche Verminderung in der Anzahl der Teilchen hinzuweisen. Nun wird im dunklen Raum Ionisierung hervorgerufen, einmal durch die Kathodenstrahlteilchen, die sich von der Kathode fortbewegen, und zweitens durch positiv geladene Teilchen, die sich auf die Kathode zu bewegen; außer diesen Quellen der Ionisation gibt es noch andere, beispielsweise ultraviolettes Licht und weiche Röntgenstrahlung, die wir einstweilen außer Betracht lassen wollen. Die positiven Teilchen, die vom negativen Glimmlicht ausgegangen sind, werden an der Grenze des Glimmlichts keinerlei Energie aus dem elektrischen Felde aufgenommen haben und werden daher vermutlich in deren Nachbarschaft keine Ionen erzeugen; dagegen ist dies gerade die Stelle, wo die Kathodenstrahlteilchen am zahlreichsten sind und die größte Energie besitzen. Nun kommen die Teilchen, welche die Strahlen bilden, die wir als Primärstrahlen bezeichnet haben, zum größten Teil aus der Nachbarschaft des negativen Glimmlichts; wir schließen daher, daß sie die Ionen darstellen, welche durch den Anprall in schneller Bewegung begriffener Kathodenstrahlteilchen gegen die Moleküle in der Entladungsröhre erzeugt worden sind. Andererseits werden wir erwarten, daß die Ionen, die von den positiven Teilchen erzeugt werden, die Merkmale jener Strahlung aufweisen werden, die wir Sekundärstrahlen genannt haben, denn diese Teilchen werden ihre Höchstgeschwindigkeit dann haben, wenn sie an der Kathode angelangt sind, und werden nach dem Durchgange durch die Kathode, während sie das elektrische und das magnetische Feld durchlaufen, noch weiterhin Strahlen von demselben Typus erzeugen.

Wenn auch wahrscheinlich einige Sekundärstrahlen auf diese Weise erzeugt werden, bin ich doch der Ansicht, daß die Strahlen, welche die Kurven auf der photographischen Platte hervorrufen, auf andere Weise entstehen, denn die Ionen, die durch den Anprall eines Moleküles gegen ein anderes erzeugt werden, werden vermutlich nach verschiedenen Richtungen davon fliegen; dadurch würden die Kurven auf der photographischen Platte sehr verwaschen werden, während sie in Wirklichkeit sehr häufig prachtvoll scharf sind. Weiter würden wir

erwarten, daß, wenn die Ionen, welche diese Strahlen bilden, aus der Dissoziation der Moleküle des Gases in der Ablenkungskammer hervorgingen, daß dann die Helligkeit der Kurven, die beispielsweise von den Quecksilberionen herrühren, in weit stärkerem Maße von der Gegenwart von Quecksilberdampf in der Ablenkungskammer abhängig sein würde als von dessen Gegenwart in der Entladungsröhre. Versuche über das Verhalten der von Quecksilber herrührenden Sekundärstrahlung lehren, daß dies nicht der Fall ist; im Gegenteil: wenn wir den Quecksilberdampf mit Hilfe von Holzkohle, die mit flüssiger Luft gekühlt wird, aus der Entladungsröhre herausziehen, so verringern wir dadurch die Helligkeit der vom Quecksilber stammenden Sekundärlinien weit mehr, als wenn wir mit denselben Mitteln den Quecksilberdampf aus der Ablenkungskammer herausziehen.

Der Befund spricht meines Erachtens zugunsten der Auffassung, daß die Sekundärstrahlen von der Dissoziation von Systemen in den unabgelenkten Kanalstrahlen herrühren, und nicht von der Dissoziation des Gases in der Ablenkungskammer, durch das die Kanalstrahlen hindurchgehen. Die Dissoziation der Systeme in den Kanalstrahlen wird durch den Zusammenstoß dieser Systeme mit Korpuskeln und nicht mit gewöhnlichen Molekülen hervorgerufen. Wenn nämlich der Zusammenstoß mit gewöhnlichen Molekülen stattfinden würde, so würde sich, wenn der Zusammenstoß erfolgt wäre, die Bewegungsrichtung und die Geschwindigkeit der Systeme ändern, und die Folge davon würde sein, daß die Linien auf der Platte sehr verwaschen und unscharf sein würden; ein Zusammenstoß mit einem Körper von so kleiner Masse, wie es die eines Korpuskels ist, wird dagegen die Bewegungsrichtung und die Geschwindigkeit eines so massigen Körpers, wie es ein Molekül ist, praktisch unverändert lassen. Man kann die Korpuskeln, wenn sie von den Kanalstrahlen getroffen werden, praktisch als im Vergleich mit den auf sie aufprallenden Systemen in Ruhe befindlich ansehen; obwohl nämlich in dem Raume zwischen den parallelen Platten, die dazu dienen, die elektrostatische Ablenkung der Strahlen hervorzurufen, ein elektrisches Feld herrscht, das stark genug ist, um die Korpuskeln mit sehr großen Geschwindigkeiten in Bewegung zu setzen, so werden sich die Korpuskeln, da die Bahn der Kanalstrahlen das Gebiet ist, wo die Korpuskeln entstehen, und wo sie noch keine Gelegenheit gehabt haben, eine große Geschwindigkeit aus dem elektrischen Felde zu erwerben, doch nur langsam bewegen, wenn sie von den Kanalstrahlen getroffen werden.

Versuche über die Ionisation, die durch den Anprall von Kor-

puskeln gegen solche Moleküle hervorgerufen wird, die sich in Ruhe befinden, oder vielmehr sich im Vergleich mit den Korpuskeln sehr langsam bewegen, diese Versuche haben dargetan, daß die Geschwindigkeit des Korpuskels einen gewissen Wert überschreiten muß, wenn das Korpuskel das Molekül ionisieren soll. Beispielsweise muß nach den Ergebnissen, die Townsend und H. A. Wilson erhalten haben, die Geschwindigkeit eines Korpuskels, wenn das Korpuskel ein Molekül Luft durch seinen Anprall ionisieren soll, größer sein als die Geschwindigkeit, die das Korpuskel annehmen würde, wenn es durch eine Potentialdifferenz von zwei Volt hindurchginge. Eine so große Geschwindigkeit würde wahrscheinlich nicht erforderlich sein, um die Bestandteile des Kanalstrahlenbündels zu ionisieren, weil vermutlich einige dieser Bestandteile Systeme von weit lockerem Zusammenhange sind als ein Luftmolekül. Auch steht zu erwarten, daß sich die Geschwindigkeit von einem Bestandteil zum anderen verändern wird. Wir wollen annehmen, um einen bestimmten Bestandteil zu ionisieren, sei eine Potentialdifferenz von n Volt erforderlich. Wenn nun das Korpuskel in Ruhe ist und das Molekül sich bewegt, so muß das Geschwindigkeitsverhältnis, wenn eine Ionisierung stattfindet, dasselbe sein wie in dem eben behandelten Falle. Da aber das Molekül eine viel größere Masse hat als das Korpuskel, so muß das Molekül, damit es dieselbe Geschwindigkeit annehmen kann, eine viel größere Potentialdifferenz durchmessen. Wenn n Volt erforderlich sind, um diese Geschwindigkeit dem Korpuskel zu erteilen, so werden $w \times n \times 1{,}7 \times 10^3$ Volt nötig sein, um diese Geschwindigkeit einem System zu erteilen, dessen elektrisches Atomgewicht w ist; die Masse des Wasserstoffatoms ist hierbei als das $1{,}7 \times 10^3$fache der Masse des Korpuskels angenommen worden. Je größer also das elektrische Atomgewicht eines Bestandteiles der Sekundärstrahlung ist, um so größer ist die Potentialdifferenz, die er in der Entladungsröhre durchlaufen haben muß, um in der Ablenkungsröhre dissoziiert zu werden. Die Sekundärstrahlung mit dem kleinsten elektrischen Atomgewicht, die des Wasserstoffatoms, würde demnach eine kleinere Potentialdifferenz zu durchlaufen haben als irgendeine andere. Hierin liegt auch die Erklärung dafür, weshalb bei verhältnismäßig hohen Drucken, wenn die Potentialdifferenz in der Entladungsröhre klein ist, das Wasserstoffatom der einzige Typus einer Sekundärstrahlung ist, den man finden kann; die übrigen sind eben in dem Kanalstrahlenbündel latent enthalten, aber die Potentialdifferenz in der Entladungsröhre war nicht ausreichend, um ihnen eine Bewegung zu erteilen, die genügend schnell wäre, um sie beim Eintritt

eines Zusammenstoßes mit einem Korpuskel ionisiert werden zu lassen.

Die ungeladenen Kanalstrahlen müssen, um dissoziiert zu werden und dadurch Sekundärstrahlen hervorzurufen, mit einer Geschwindigkeit wandern, die eine gewisse kritische Geschwindigkeit übersteigt, und um diese Geschwindigkeit zu erwerben, müssen sie eine Potentialdifferenz durchlaufen, die nicht kleiner sein kann als der Wert, den wir soeben gefunden haben; hieraus ergibt sich ein Mindestwert für die Potentialdifferenz, die zur Erzeugung der Sekundärstrahlung erforderlich ist. Es wird indessen ebensogut einen Höchstwert geben wie einen Mindestwert, denn die ungeladenen Kanalstrahlen entstehen durch die Vereinigung eines positiv geladenen Teilchens mit einem negativ geladenen Korpuskel, und infolge der geringen Masse des Korpuskels wird die Geschwindigkeit des ungeladenen Systems praktisch die des positiv geladenen Teilchens vor seiner Vereinigung mit dem Korpuskel sein. Wenn jedoch die Geschwindigkeit des Teilchens einen gewissen Grenzwert überschreiten würde, so würde es sich nicht mit einem Korpuskel verbinden können, selbst dann nicht, wenn es ganz dicht an diesem vorübergehen würde; seine Geschwindigkeit würde groß genug sein, um es weit von dem Korpuskel hinweg zu tragen, und es würde das Korpuskel nicht als seinen Trabanten festhalten. Wenn A und B das Teilchen bzw. das Korpuskel darstellen, und wenn bei einem gegenseitigen Abstande r zwischen beiden ihre relative Geschwindigkeit v ist, so werden sie sich auf eine unendliche Entfernung $v^2 > 2 \cdot \frac{e}{m} \frac{e}{r}$ voneinander trennen, wo e die Ladung in elektrostatischem Maße und m die Masse eines Korpuskels ist. Selbst bei dem kleinsten zulässigen Werte von r würde ein Korpuskel, indem es eine Potentialdifferenz von zwei bis drei Volt durchlaufen würde, eine Geschwindigkeit annehmen, die groß genug wäre, um der vorstehenden Ungleichheit zu genügen. Somit verhalten sich nur in allernächster Nachbarschaft der Kathode, vielleicht nur im Inneren des Loches, durch das die Strahlen hindurchgehen, die Korpuskeln hinreichend ruhig, um überhaupt das Eintreten einer Verbindung mit einem positiven Teilchen zu gestatten. Wir wollen als den für eine Wiedervereinigung günstigsten Fall den Fall annehmen, daß die Korpuskeln in Ruhe sind, und daß die relative Geschwindigkeit ganz und gar von den positiven Teilchen herrührt; dann ist, wenn v die Geschwindigkeit ist, die das positive Teilchen haben muß, damit eine Vereinigung erfolgt, $v^2 < 2 \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{e}{r}$.

Der kleinste zulässige Wert von r wird von der Größe des Teilchens abhängig sein; er wird von den Dimensionen eines Atoms sein. Er möge gleich $b \times 10^{-8}$ cm sein.

Setzen wir nun

$$\frac{e}{m} = 1{,}7 \times 10^{7} \times 3 \times 10^{10},$$

$$e = 4{,}5 \times 10^{-1},$$

so finden wir:

$$v^2 < \frac{4{,}6}{b} \times 10^{16}.$$

Wenn die Geschwindigkeit davon herrührt, daß der geladene Körper durch V Volt hindurchgegangen ist, und wenn w das elektrische Atomgewicht des Teilchens ist, so ist die vorstehende Beziehung gleichbedeutend mit der Beziehung

$$v < 2{,}3 \frac{w}{b} \times 10^{4}.$$

Wir erhalten somit für die Sekundärstrahlung, die von der Dissoziation der ungeladenen Strahlen herrührt,

$$V > w \times n \times 1{,}7 \times 10^{3},$$

$$V < 2{,}3 \frac{w}{b} \times 10^{4}.$$

Die Geschwindigkeit einer jeden Art von Sekundärstrahlen muß also zwischen gewissen Grenzen liegen, die nicht von der Potentialdifferenz abhängig sind, die zwischen den Elektroden in der Entladungsröhre herrscht. Wenn diese Grenzen sehr nahe beieinanderliegen, so wird die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen sehr nahezu konstant sein. Ich habe gefunden, daß dies bei den Sekundärstrahlen der Fall ist, die dem Wasserstoffatom entsprechen.

Die Kurven auf der photographischen Platte, welche durch den Nullpunkt gehen, können aus zwei Ursachen entstehen: entweder durch die Dissoziation der ungeladenen Kanalstrahlen — also durch die Verwandlung aus einem ungeladenen Teilchen in einen positiven Strahl —, oder durch den entgegengesetzten Vorgang — also durch die Verwandlung eines positiven Strahles während seines Aufenthaltes im elektrischen und magnetischen Felde in ein ungeladenes Teilchen, und zwar durch Verschmelzung mit einem negativ geladenen Teilchen. Ein Verfahren, nach dem sich die Entscheidung zwischen diesen beiden Fällen treffen läßt, ist weiter oben (S. 206—207) angegeben worden. Damit eine solche Verschmelzung erfolgen kann, muß jedoch die Geschwindigkeit des positiven Strahles unterhalb eines gewissen Wertes liegen; wenn

die Geschwindigkeit größer ist als dieser Wert, so verhält sich der Strahl wie ein Primärstrahl. Wenn die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden in der Entladungsröhre viel größer ist, als erforderlich ist, um diese Geschwindigkeit zu erzeugen, so muß jeder Sekundärstrahl nur einen Bruchteil der Potentialdifferenz in der Röhre durchlaufen haben und muß daher in der Nähe der Kathode erzeugt worden sein. Nun haben gerade in der Nachbarschaft der Kathode die positiven Ionen im dunklen Raum ihre größte Geschwindigkeit, und hier erzeugen sie am leichtesten durch Zusammenstöße frische Ionen. Es ist daher wahrscheinlich, daß sich unter den Ionen in den Sekundärstrahlen einige befinden, die durch den Zusammenstoß positiver Ionen mit den Molekülen des Gases im dunklen Raum entstanden sind, während die Primärstrahlen, welche die gesamte Potentialdifferenz durchlaufen haben, durch den Zusammenstoß von Kathodenstrahlteilchen mit diesen Molekülen entstanden sind.

Es gibt ein paar, aber nur ein paar Ionen, die sowohl als Primärstrahlen vorkommen als auch als Sekundärstrahlen; das positive Wasserstoffatom mit einer Ladung ist der hervorragendste Vertreter dieser Klasse; hierher gehören weiter das Quecksilberatom, das Sauerstoffatom und das Wasserstoffmolekül. In den meisten Fällen sind indessen die Ionen scharf unterschieden. Betrachtet man die Liste der von Sekundärstrahlen herrührenden Ionen auf Seite 213, so sieht man, daß mit Ausnahme des Wasserstoffmoleküls nicht ein einziges Ion darin vorkommt, in welchem das Molekül unversehrt ist, während sich unter den Ionen in den Primärstrahlen viele Moleküle finden, beispielsweise das Wasserstoffmolekül, das Sauerstoffmolekül, das Sumpfgasmolekül, von den einatomigen Gasen, wie Helium und Quecksilberdampf, gar nicht zu reden. Andererseits tragen die Ionen in den Sekundärstrahlen in vielen Fällen mehr als eine Einheitsladung; so haben wir beispielsweise die Ionen C_{++}, N_{++}, Hg_{++}, He_{++}, ein Umstand, der vermuten läßt, daß die positiv geladenen Teilchen beim Zusammenstoß mit einem Molekül in vielen Fällen mehr als ein Korpuskel von diesem losreißen.

Es ist eine sehr interessante Beobachtung, daß sich in den Primärstrahlen, selbst bei elementaren Gasen wie Wasserstoff oder Sauerstoff, mehrere verschiedene Ionenarten finden; wie wir nämlich gesehen haben, finden sich unter den Primärstrahlen in diesen Gasen sowohl die Atome als auch die Moleküle. Wir nehmen an, daß diese Ionen von dem Bombardement der Moleküle von seiten der Kathodenstrahlen herrühren. Woher kommt es nun, daß wir, wenn wir die Moleküle eines

Gases dem Bombardement seitens der Kathodenstrahlen aussetzen, bei den eben genannten Gasen zwei Arten von Ionen erhalten, nämlich sowohl Atome als auch Moleküle? Allerdings haben wir im dunkeln Raum zunächst der Kathode Kathodenstrahlen von sehr verschiedener Geschwindigkeit, und eine Möglichkeit, die beiden Arten von Ionen zu erklären, würde in der Annahme bestehen, daß die Kathodenstrahlen, wenn ihre Energie einen gewissen Wert überschreitet, das Molekül in Atome zersplittern, wenn sie auf es aufprallen, während die langsameren Kathodenstrahlen nur imstande sind, ein Korpuskel aus dem Molekül herauszuschlagen, ohne dabei den Zusammenhang zwischen den Atomen aufzuheben. Nach dieser Anschauung würden die geladenen Atome von den schnellen, die geladenen Moleküle von den langsameren Kathodenstrahlen erzeugt werden. Wenn das jedoch der Fall wäre, würden wir erwarten, daß die Linien, die dem Atom entsprechen, kürzer wären als jene, die dem Molekül entsprechen; denn das Mindestmaß an Energie, das erforderlich ist, um erstere zu erzeugen, ist größer als das für das Molekül erforderliche, und die Stelle, wo die Atome erzeugt werden, würde demnach weiter von der Kathode entfernt liegen, als die Stelle, wo die Moleküle erzeugt werden; in der Tat sind die Linien für das Atom häufig, wenn auch nicht ausnahmslos, länger als die für das Molekül.

Eine andere Möglichkeit, wie die verschiedenen Arten von Ionen entstehen könnten, ist folgende. Wir wollen einmal annehmen, daß ein zweiatomiges Molekül aus zwei Atomen, A und B, bestehe, und daß A positiv, B negativ geladen sei. Wenn die Kathodenstrahlen durch das Gas hindurchgehen, so können sie entweder A oder B treffen und ein Korpuskel ablösen. Wenn A getroffen wird, so hat nach dem Zusammenstoß A zwei positive Ladungen und B eine negative; sie bilden miteinander ein System mit einer positiven Gesamtladung von einer Einheit. Die von ihren elektrischen Ladungen herrührende Anziehung zwischen A und B ist indessen größer geworden, und das System AB wird infolgedessen weniger leicht in Atome zerfallen als vor dem Eintreten des Zusammenstoßes. Nehmen wir hingegen an, daß nicht A von dem Kathodenstrahlteilchen getroffen werde, sondern B, so wird nach dem Zusammenstoß B ungeladen sein, während A eine positive Einheitsladung hat; die Gesamtladung auf dem System ist wiederum eine positive Einheitsladung; da aber B seiner Ladung entkleidet worden ist, so ist die elektrische Anziehung zwischen A und B sehr viel kleiner, als sie vor dem Eintritt des Zusammenstoßes war, und das System wird infolgedessen viel leichter in einzelne Atome zerfallen

und uns ein geladenes Atom A liefern. Das negativ elektrische Atom B wird etwas weniger leicht von einem negativ elektrischen Kathodenstrahlteilchen getroffen werden als das positiv elektrische A. Andererseits würde durch einen wirklich erfolgenden Zusammenstoß leichter ein Korpuskel von dem negativ elektrischen B abgetrennt werden als von dem positiv elektrischen A.

Ähnliche Betrachtungen würden ebensogut für Verbindungen Geltung haben wie für Elemente. Es könnten in gewissen Gasen einige von den Atomen eines Moleküls der Verbindung frei werden und andere nicht. Wenn beispielsweise im Sumpfgas, CH_4, die Wasserstoffatome negativ geladen sind und eins von ihnen von einem Kathodenstrahlteilchen getroffen wird, so wird es seine Ladung verlieren und leicht abgetrennt werden, während die übrigen Wasserstoffatome, die ihre Ladung behalten haben, an dem Kohlenstoffatom haften bleiben werden.

Die bisher besprochenen Photogramme sind mit Entladungsröhren aufgenommen worden, deren Volumen beträchtlich größer war als 1000 cm^3. Ich habe auch einige Aufnahmen gemacht, bei denen die Röhre viel kleiner war, und zwar betrug ihr Durchmesser ungefähr 2 cm. Diese Photogramme zeigen folgende Eigentümlichkeit: wenn der Druck nicht sehr stark vermindert ist, wo dann die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden sehr groß ist, so ist fast das einzige, was auf der Platte zu sehen ist, und zwar ganz gleichgültig, was für ein Gas in der Röhre enthalten ist, die Sekundärstrahlung, die dem Wasserstoffatom entspricht, und zwar sowohl mit negativer als auch mit positiver Ladung; der negative Teil dieser Strahlung ist nicht selten beinahe so hell wie der positive.

Wenn die Röhre mit Luft gefüllt ist, so kann man mit Mühe eine sehr schwache Kurve entdecken, die dem Sauerstoffatom entspricht; diese Kurve ist indessen viel zu schwach, um nach einem Photogramm reproduziert werden zu können. Obwohl diese Linie so schwach ist, ist es doch bemerkenswert, daß sie im allgemeinen die erste ist, die beim Entwickeln der Aufnahme erscheint; die Wasserstofflinie, die doch schließlich so viel kräftiger ist, braucht bei der Entwicklung sehr viel mehr Zeit. Es scheint, als ob die Wasserstoffatome viel tiefer in die photographische Schicht eingedrungen wären als die Sauerstoffatome, daß aber dicht an der Oberfläche der Schicht die Sauerstoffatome eine stärkere Wirkung hervorbringen als die Wasserstoffatome. Das Verhältnis der Intensitäten scheint auf der photographischen Platte nicht immer dasselbe zu sein wie auf dem Willemitschirm.

Ich entnehme aus den Photogrammen, daß die Neigung des geraden Teiles der Kurven, die der vom Wasserstoffatom herrührenden Sekundärstrahlung entsprechen — und zwar der negativen sowohl als auch der positiven, denn die Neigungen der beiden Kurven sind dieselben —, daß diese Neigung sich mit der zwischen den Elektroden in der Entladungsröhre herrschenden Potentialdifferenz nicht merklich ändert. Ich habe Photogramme aufgenommen, bei denen die Bedingungen in der Röhre derartig waren, daß die äquivalente Funkenstrecke in Luft zwischen 0,7 cm und 4 cm schwankte, und ich habe nur sehr geringe Änderungen in der Neigung der Kurven gefunden. Da die Geschwindigkeit der Teilchen in den Strahlen der Tangente des Neigungswinkels proportional ist, so bedeutet dieser Befund, daß die Geschwindigkeit der Teilchen in den Sekundärstrahlen nahezu konstant ist, ein Ergebnis, zu dem ich bereits früher auf Grund meiner Versuche mit dem Willemitschirm gelangt war.

Ich möchte Herrn F. W. Aston vom Trinity College und Herrn E. Everett meinen besten Dank für die Hilfe ausdrücken, die sie mir bei diesen Versuchen geleistet haben.

(Nach Phil. Mag. (6) **21**, 225—249, 1911 aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 29. März 1911.)

Eine neue Methode der chemischen Analyse.

Von **Sir J. J. Thomson.**

Die Methode der positiven Strahlen ist noch empfindlicher als diejenige der Spektralanalyse, denn wir können mit ihrer Hilfe Mengen eines fremden Gases entdecken, die zu winzig sind, um im Spektroskop irgendwelche Andeutungen hervorzurufen. Beispielsweise habe ich nach dieser Methode die Gegenwart von Helium wahrzunehmen vermocht, wenn im Spektroskop keine Anzeichen für seine Gegenwart zu entdecken waren.

Wenn eine Linie im Spektrum der positiven Strahlen zu sehen ist, so kann man ferner mit großer Genauigkeit das Atomgewicht des Trägers bestimmen, der diese Linie hervorbringt. Obgleich diese Methode erst ein paar Monate alt ist, so ist sie doch schon jetzt hinreichend entwickelt, um das Atomgewicht einer gasförmigen Substanz

mit einer Genauigkeit von 1 v. H. bestimmen zu lassen, ohne mehr als $^1/_{100}$ Milligramm der Substanz zu erfordern. Ein weiterer sehr wichtiger Vorteil der Methode besteht darin, daß sie von der Reinheit des Materials nicht abhängig ist; wenn das Material verunreinigt ist, so erscheinen die Verunreinigungen nur als hinzutretende Linien im Spektrum und beeinflussen die von der zu untersuchenden Substanz herrührende Parabel nicht, rufen daher keinen Fehler in der Atomgewichtsbestimmung hervor. Die Methode dürfte nicht nur für die Bestimmung der Atomgewichte der den radioaktiven Stoffen entstammenden Emanationen besonders geeignet erscheinen, sondern auch für die Bestimmung der Atomgewichte ihrer Zerfallsprodukte.

Überdies werden die Strahlen in weniger als einer Millionstelsekunde nach ihrer Bildung verzeichnet. Wenn also in der Röhre eine chemische Verbindung oder Zersetzung vor sich geht, so kann die Methode ebensogut das Vorhandensein von Zwischenformen nachweisen, die nur ein vorübergehendes Dasein haben, wie das Vorhandensein des Endproduktes, und somit kann sie uns in den Stand setzen, einen klareren Einblick in den Vorgang einer chemischen Verbindung zu gewinnen.

Ich will jetzt ein paar Diapositive nach photographischen Aufnahmen besprechen, die wir von den Spektren positiver Strahlen gemacht haben. Das erste Spektrum ist das Spektrum aus Luft gewonnenen Stickstoffs. Die Ausmessung der Aufnahme ergab, daß die Träger, die diese Kurven hervorbrachten, folgende Atomgewichte hatten:

positiv:		negativ:	
1	$H+$	1	$H-$
1,99	H_2+	11,20	$C-$
6,80	$N++$	15,2	$O-$
11,40	$C+$		
13,95	$N+$		
28,1	N_2+		
39	$Arg+$		
100	$Hg++$		
198	$Hg+$		

Das Zeichen $H+$ bedeutet, daß der Träger ein Wasserstoffatom mit einer Ladung ist; H_2+, daß er ein Wasserstoffmolekül mit einer Ladung ist; $N++$, daß er ein Stickstoffatom mit zwei Ladungen ist, usf.

Bei Stickstoff, der aus NH_4NO_2 gewonnen worden war, fanden sich folgende Linien (die Magnetkraft war so groß, daß einige der

Linien, die den leichteren Teilchen entsprechen, aus der Platte hinausgeworfen wurden):

6,1	$C++$
7,02	$N++$
12,08	$C+$
14,01	$N+$
27,9	N_2+
44,2	CO_2+
65,5	$Hg+++$?
100	$Hg++$
204	$Hg+$

Die nächste Aufnahme zeigt das Spektrum positiver Strahlen für CO, und auch hier ist die magnetische Feldstärke wieder so groß, daß die leichteren Träger nicht erscheinen.

Aus der Ausmessung der Linien ermitteln wir, daß die Atomgewichte der Träger sind:

positiv:		negativ:	
6,00	$C++$	12	$C-$
6,95	$N++$	16	$O-$
7,95	$O++$		
12,02	$C+$		
13,9	$N+$		
15,95	$O+$		
28,05	$CO+$		
43	CO_2+		
69,5	$Hg+++$ (?) sehr schwach		
100	$Hg++$		
202	$Hg+$		

Die nächste Aufnahme gibt das Spektrum für CO_2 wieder. Die Atomgewichte sind:

5,98	$C++$
8,00	$O++$
12,00	$C+$
16,00	$O+$
28,02	$CO+$
43,9	CO_2+
62,5	$Hg+++$ (?) sehr schwach
99,6	$Hg++$
200,0	$Hg+$

Das Spektrum von CH_4, von dem die nächste Aufnahme ein kleines Gebiet mit fünf nahe beieinander liegenden Linien zeigt, ist deshalb interessant, weil die Ausmessung dieser Linien lehrt, daß ihre Atomgewichte 12, 13, 14, 15 und 16 sind, daß wir hier somit C, CH, CH_2, CH_3 und CH_4 haben. Wenn ich nicht irre, ist dies die erste Gelegenheit, bei der die Gruppen CH, CH_2, CH_3 im freien Zustande beobachtet worden sind.

Das Spektrum der analogen Verbindung Chloroform ($CHCl_3$) ist in der nächsten Aufnahme wiedergegeben. Die hier dargestellten Atomgewichte sind:

1	$H+$
1,5	(?)
2	H_2+
3	(?)
6	$C++$
8	$O++$
11,9	$C+$
13,7	$N+$
16,0	$O+$
18,5	$Cl++$
27,7	$CO+$
36,0	$Cl+$
46,5	$CCl+$
63	(?) sehr schwach
81	CCl_2+
102	$Hg++$
201	$Hg+$

Die Träger mit den Atomgewichten 1,5 und 3 sind nicht identifiziert worden. Sie treten häufig auf. Ich habe hier zwei Aufnahmen, eine von SiH_4, die andere von dem nach dem Auspumpen der Luft in der Röhre verbliebenen Gasreste, in denen sie sehr ausgeprägt sind, obwohl sie nur schwache Linien sind.

Wir wollen nun einige der Ergebnisse betrachten, die diese Aufnahmen zutage fördern. Zunächst lehren sie, daß ein Gas, durch das eine elektrische Entladung hindurchgeht, etwas weit Komplexeres ist als eine Sammlung einander gleicher Moleküle. Selbst ein elementares Gas wird unter diesen Umständen zu einem Gemisch aus sehr vielen verschiedenen Substanzen. Wählen wir als Beispiel etwa Sauerstoff, so zeigen die Aufnahmen, daß, wenn ein elektrischer Strom hindurchgeht, gleichzeitig folgende Sauerstoffmodifikationen vorhanden sein können:

1. gewöhnlicher molekularer Sauerstoff, O_2,
2. neutrale Sauerstoffatome, O;
3. Sauerstoffatome mit einer positiven Ladung, $O+$;
4. Sauerstoffatome mit zwei positiven Ladungen, $O++$,
5. Sauerstoffatome mit einer negativen Ladung, $O-$,
6. Sauerstoffmoleküle mit einer positiven Ladung, O_2+,
7. Ozon mit einer positiven Ladung, O_3+,
8. O_6 mit einer positiven Ladung, O_6+.

Außerdem sind noch freie negative Korpuskeln vorhanden. Es sind somit in dem elementaren Gase mindestens neun besondere Substanzen (die Liste erhebt keinen Anspruch darauf, erschöpfend zu sein) vorhanden, wenn die Entladung hindurchgeht. Jede dieser Substanzen hat ziemlich sicher verschiedene Eigenschaften, möglicherweise ein charakteristisches Spektrum. Würden wir irgendein anderes Gas nehmen, so würden wir finden, daß dasselbe gilt. Beispielsweise haben wir beim Wasserstoff: H, H_2, $H+$, $H-$, H_2+, selbst wenn wir die Linien, die $m/e = 1,5$ oder $= 3$ liefern, dem Wasserstoff nicht zuschreiben. Beim Stickstoff haben wir: N, N_2, $N+$, $N++$, N_2+; Kohlenstoff tritt als $C+$, $C++$, $C-$ auf, Chlor als Cl, Cl_2, $Cl+$, $Cl++$ und $Cl-$, Quecksilber als Hg, Hg , $Hg++$ und wahrscheinlich auch als $Hg+++$, denn es findet sich eine sehr beharrliche Linie, für die m/e ungefähr 66 ist.

Jedesmal also, wenn der elektrische Strom durch ein Gas hindurchgeht, und vermutlich jedesmal, wenn ein Gas ionisiert wird, so wird das Gas zu einem Gemische vieler verschiedener Substanzen. Wir können somit leicht verstehen, weshalb in den Spektren vieler Elemente viele der Linien so zusammen gruppiert sein können, daß sie verschiedene Serien bilden, wie die Hauptserie, die erste Nebenserie usf., und weshalb wir das Spektrum der Entladungsröhre als die Übereinanderlagerung einer Anzahl verschiedener Spektren ansehen können, deren Intensitätsverhältnis sehr vielen Schwankungen unterliegen kann. Ebendies würde der Fall sein, wenn einige der Substanzen oder alle, die vorhanden sind, wenn das Gas im ionisierten Zustande ist, verschiedene Spektren hervorbrächten.

(Nach Trans. Roy. Instit., 7. April 1911, aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 18. Mai 1911.)

Zur Frage nach dem Träger und dem Sitz der Emission von Serienlinien.

Von J. Stark.

1. Sind die Träger der Serienspektra neutrale Atome oder positive Atomionen?

Unter Serienspektren werden hier wie anderwärts diejenigen Spektrallinien verstanden, welche sich nach dem Vorbild der Balmerschen Formel für die Wasserstoffserie durch die Rydbergschen oder ähnliche Formeln in einer analytischen Formel zu Serien zusammenfassen lassen und unter denselben Bedingungen (Zeemaneffekt, Dopplereffekt bei Kanalstrahlen) sich analog verhalten.

Über die Träger der Serienspektren speziell der Balmerschen Wasserstoffserie und der Serien des Quecksilbers sind in den letzten Jahren verschiedene, zum Teil einander widersprechende Ansichten geäußert worden, und zwar in der Hauptsache auf Grund von Beobachtungen über Kanalstrahlen. Da in der jüngsten Zeit die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen durch die ausgezeichneten Untersuchungen verschiedener Autoren sehr große Fortschritte gemacht hat und die Hauptzüge des Kanalstrahlenphänomens wohl endgültig klargestellt sind, mag es gerechtfertigt sein, ihre Bedeutung für die Beantwortung der Frage nach den Trägern der Serienspektren darzulegen.

Die Antwort, welche ich im Jahre 1902 auf diese Frage gab, sollte eine Arbeitshypothese[1]) sein, nämlich die Hypothese, daß die Träger der Linienspektren und speziell darum auch die Träger der uns bekannten Serienspektren positive Atomionen seien. Da zu jener Zeit W. Wien bereits sicher nachgewiesen hatte, daß die Kanalstrahlen positiv geladene chemische Atome enthalten, ergab die Anwendung jener Arbeitshypothese auf das Kanalstrahlenphänomen, daß das von den Kanalstrahlen emittierte Licht bei geeigneter Analyse an den Serienlinien einen Dopplereffekt zeigen müsse. Da sich diese Folgerung bestätigen[2]) ließ, so durfte jene Hypothese über die Träger der Serienspektren allein durch die Beobachtungen an Kanalstrahlen als experimentell begründet erscheinen.

Durch die weitere Entwicklung der elektromagnetischen Analyse

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, Leipzig 1902, S. 447—457.
2) J. Stark, Physik. Ztschr. 6, 892, 1905.

der Kanalstrahlen schien indes jener Hypothese der experimentelle Boden wieder entzogen zu werden, Ph. Lenard[1]) und W. Wien[2]) stellten die Hypothese auf, daß die Träger der Hauptserien und der Balmerschen Wasserstoffserie neutrale Atome seien, und W. Wien[3]) dehnte diese Hypothese auch auf die Lichtemission des Quecksilberdampfes aus. Zugunsten oder zuungunsten der zwei miteinander konkurrierenden Hypothesen wurden bei der Untersuchung der Kanalstrahlen hauptsächlich nachstehende Gedankengänge beschritten.

Der erste war folgender. W. Wien[4]) hatte beobachtet, daß ein Kanalstrahlenbündel durch ein ablenkendes elektromagnetisches Feld so zerlegt wird, daß es auf einem Schirm einen kontinuierlichen Fluoreszenzstreifen, ausgehend von einem Fluoreszenzfleck unabgelenkter Strahlen, liefert. G. Mie[5]) und ich[6]) schlugen zur Deutung dieser Beobachtung die Annahme vor, daß sich in dem Kanalstrahlenbündel neben positiven auch neutrale Strahlen bilden. W. Wien[7]) teilte nun zwar Beobachtungen mit, aus denen er auf die Unrichtigkeit dieser Annahme schloß; indes stellte er im Laufe weiterer Untersuchungen[8]) fest, daß in einem Kanalstrahlenbündel in der Tat neben positiven Strahlen auch neutrale Strahlen vorkommen, und zeigte, daß sich unter passenden Bedingungen ein Gleichgewicht zwischen positiven und neutralen Strahlen in ihrer wechselseitigen Bildung auseinander herstellt. Zu dem gleichen Resultat kam J. J. Thomson[9]), und von J. Koenigsberger und J. Kutschewski[10]) und von H. v. Dechend und W. Hammer[11]) wurde es ebenfalls gefunden. Aus der Tatsache oder der Möglichkeit des gleichzeitigen Vorkommens von positiven und neutralen Strahlen in einem Kanalstrahlenbündel zog ich die Folgerung[12]), daß in denjenigen Fällen, wo jene Möglichkeit Tatsache ist, allein aus der Beobachtung des Dopplereffekts an dem Kanalstrahlenlicht keine

1) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. (4) **11**, 636, 1903; **17**, 197, 1905.
2) W. Wien, Ann. d. Phys. **27**, 1039, 1908; **30**, 349, 1909.
3) W. Wien, ebenda (4) **30**, 367, 1909.
4) W. Wien, ebenda (4) **5**, 421, 1901; **8**, 257, 1902; **9**, 660, 1902.
5) W. Wien, ebenda (4) **13**, 669, 1904.
6) J. Stark, Physik. Ztschr. **4**, 583, 1903.
7) W. Wien, Ann. d. Phys. (4) **13**, 669, 1904.
8) W. Wien, ebenda (4) **27**, 1025, 1908; **30**, 349, 1909.
9) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **16**, 557, 1908; **18**, 821, 1909.
10) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 538, 1910.
11) H. v. Dechend u. W. Hammer, Ber. d. Heidelb. Akad. 1910, Nr. 21.
12) J. Stark, Physik. Ztschr. **11**, 171, 1910.

Folgerung über die Träger derjenigen Linien gezogen werden kann, welche den Dopplereffekt zeigen. Durch diesen Gedankengang war also der ersten Hypothese (positive Atomionen) eine Stütze im Falle der Wasserstoffkanalstrahlen entzogen. Indes hat O. Reichenheim einen Fall von Dopplereffekt an Kanalstrahlen (Anodenstrahlen) gefunden, welcher eine Entscheidung zwischen den zwei möglichen Hypothesen (positive Atomionen, neutrale Atome) ermöglicht. Ein Bündel von Strontium- und Kalziumanodenstrahlen[1]) enthält nämlich keine neutralen unablenkbaren, sondern nur positive ablenkbare Strahlen; an einigen von den Linien, welche ein solches Bündel zur Emission bringt, hat nun Reichenheim[2]) den Dopplereffekt beobachtet. Aus der Kombination dieser zwei Tatsachen zieht Reichenheim mit Recht die Folgerung, daß wenigstens in diesem Falle positive Atomionen die Träger der Linien mit Dopplereffekt seien. Nun gehören die Linien, an welchen Reichenheim den Dopplereffekt beobachtete, zum Teil zu einer Hauptserie, zum Teil zu einer zweiten Nebenserie von Dupletts. Gemäß der Analogie zwischen den Spektralserien verschiedener Elemente kann man darum schließen, daß auch die Balmersche Wasserstoffserie (erste Nebenserie von Dupletts) positive Atomionen als Träger hat.

Ein zweiter Gedankengang, der zuerst von W. Wien[3]), später von J. Koenigsberger und J. Kutschewski[4]) und von H. v. Dechend und W. Hammer[5]) zugunsten der einen und zuungunsten der anderen Hypothese eingeschlagen wurde, war folgender. Diese Autoren beobachteten die gesamte Lichtintensität eines Kanalstrahlenbündels ohne spektrale Zerlegung, und zwar erstens die Lichtintensität des elektromagnetisch nicht beeinflußten Bündels, zweitens die Lichtintensitäten der aus ihm durch ein ablenkendes Feld erhaltenen abgelenkten und nicht abgelenkten Teilbündel. Bei geeigneter Wahl des Gasdruckes fanden Koenigsberger und Kutschewski, v. Dechend und Hammer, daß wohl das unabgelenkte, nicht aber das abgelenkte Bündel Licht zur Emission zu bringen vermag. Mehr oder minder bestimmt wollten nun die genannten Autoren aus derartigen Beobachtungen die Folgerung ziehen, daß die neutralen, nicht die positiven

1) O. Reichenheim, Ann. d. Phys. (4) **33**, 748, 1910.

2) O. Reichenheim, ebenda, S. 757.

3) W. Wien, Ann. d. Phys. (4) **27**, 1025, 1908; **30**, 349, 1909.

4) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Ber. d. Heidelb. Akad. 1910, Nr. 4 und 13.

5) H. v. Dechend u. W. Hammer, Ber. d. Heidelb. Akad. 1910, Nr. 21.

Kanalstrahlen die Träger der Lichtemission, speziell der Serienlinien seien. Dieser Folgerung mußte widersprochen[1]) werden. Es ist nämlich erstens zu beachten, daß die Beobachtung der gesamten Lichtintensität keinen Schluß auf die Träger der Serienlinien bestimmter Gase gestattet; denn einerseits muß man, wenn man nicht spektralanalytisch beobachtet, gewärtigen, daß an der Lichtemission verunreinigende Gase sich beteiligen, andererseits ist festgestellt, daß die Lichtemission der Kanalstrahlen aus verschiedenartigen Emissionen sich zusammensetzt. Zweitens läßt sich an der Hand der relativ noch am meisten quantitativen Angaben von v. Dechend und Hammer zeigen, daß ihre Deutung ihrer Beobachtung, daß nur das unabgelenkte, nicht das abgelenkte Bündel leuchtete, im Widerspruch steht mit der Annahme, daß sich ein Gleichgewicht zwischen positiven und neutralen Strahlen ausbildet; es ist vielmehr wahrscheinlich, daß sich die hier ins Feld geführten Beobachtungen aus dem Umstand erklären lassen, daß bei ihnen das Kanalstrahlenbündel nicht aus einer einzigen Strahlenart (H+- und H-Strahlen), sondern aus mehreren verschieden stark absorbierbaren Strahlenarten (neben H- noch H_2-Strahlen und Strahlen schwerer Atome oder Moleküle) bestand. Koenigsberger und Kutschewski haben nun unterdes selbst angegeben, daß in verschiedenen Beobachtungen Verunreinigungen der Gasfüllung im Spiele waren; und es ist bis jetzt noch keine genaue elektromagnetische Analyse von Wasserstoffkanalstrahlen veröffentlicht worden, in der neben H+-Strahlen nicht noch andere Strahlen nachgewiesen worden wären. Der vorstehende Versuch der genannten Autoren, zwischen den zwei Hypothesen ohne spektralanalytische Beobachtung eine Entscheidung zu treffen, muß darum als mißglückt bezeichnet werden[2]).

Mehr Beweiskraft wäre einer anderen hierher gehörigen Beobachtung W. Wiens beizumessen gewesen, wenn für sie nicht eine andere Deutung, als Wien gab, möglich gewesen wäre. W. Wien[3]) beobachtete nämlich spektralanalytisch die bewegte Intensität der Linie H_β an Wasserstoffkanalstrahlen hinter der Kathode einmal, wenn die Kanalstrahlen eine verzögernde Spannungsdifferenz durchliefen, und einmal, wenn dies nicht der Fall war, und fand keinen beobachtbaren Einfluß der verzögernden Spannungsdifferenz auf die Intensität des

1) J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 711, 1910.

2) Bemerkung bei der Korrektur: Das gleiche gilt, wie ich an anderer Stelle zeigen werde, von einem ähnlichen kürzlich veröffentlichten Versuch von H. Baerwald (Ann. d. Phys. **34**, 883, 1911).

3) W. Wien, Ann. d. Phys. (4) **27**, 1026, 1908.

Dopplereffekts. Aus dieser Beobachtung zog Wien die Folgerung, daß kein erheblicher Teil der leuchtenden Strahlen auch nur auf dem dritten Teil der Strecke von 5 mm aus positiv geladenen einfachen Atomen besteht. Demgegenüber wies ich in einer früheren Mitteilung [1]) auf eine andere Möglichkeit hin, das Fehlen eines Einflusses einer verzögernden Spannungsdifferenz auf das Leuchten zu erklären, und stellte fest, daß bei geeigneter Versuchsanordnung eine verzögernde Spannungsdifferenz hinter der Kathode die Emission bewegter Intensität (Dopplereffekt) in der Tat beträchtlich vermindert. Und in Übereinstimmung hiermit fand B. Strasser [2]), daß die maximale Verschiebung im Dopplereffekt von Wasserstoffkanalstrahlen durch eine verzögernde oder beschleunigende Spannungsdifferenz hinter der Kathode in dem Maße verkleinert oder vergrößert wird, wie es unter der Annahme einer positiven Ladung der Strahlungsträger zu erwarten ist. Indes legte ich in jener Mitteilung dar, daß durch die Beobachtung eines derartigen Einflusses zwar dem Einwand gegen die von mir vertretene Hypothese der Boden entzogen wird, daß sie aber andererseits auch nicht als Beweis zugunsten derselben gelten könne, daß sie vielmehr auf Grund jeder der zwei konkurrierenden Hypothesen gedeutet werden kann.

Zuungunsten der Hypothese, daß positive Atomionen die Träger von Serienlinien seien, sprachen endlich längere Zeit folgende Verhältnisse. Das Auftreten des Dopplereffekts bei Kanalstrahlen ließ sich bei allen Elementen feststellen, die sachgemäß in dieser Hinsicht untersucht wurden, so außer bei *H* bei *N* [3]), *C* [4]), *O* [5]), *He* [6]), *Ar* [7]), *Li* [8]), *Na* [9]), *K* [10]), *Ca* [11]), *Sr* [12]), *Al* [13]), *Hg* [14]). Auf Grund jener Hypothese ließ sich hieraus folgern, daß alle diese Elemente in den Kanalstrahlen

1) J. Stark, Physik. Ztschr. **11**, 171, 1910.
2) B. Strasser, Ann. d. Phys. (4) **31**, 911, 1910.
3) W. Hermann, Phys. Zeitschr. **7**, 567, 1906.
4) S. Kinoshita, ebenda **8**, 35, 1907; H. Rau, ebenda **8**, 397, 1907.
5) F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) **23**, 262, 1907; J. Stark, ebenda (4) **26**, 806, 1908.
6) H. Rau, Phys. Zeitschr. **8**, 360, 399, 1907; E. Dorn, ebenda **8**, 589, 1907.
7) E. Dorn, ebenda **8**, 589, 1907.
8) E. Gehrcke und O. Reichenheim, ebenda **8**, 724, 1907.
9) E. Gehrcke und O. Reichenheim, ebenda **8**, 724, 1907.
10) J. Stark und K. Siegl, Ann. d. Phys. (4) **21**, 457, 1906.
11) O. Reichenheim, ebenda (4) **33**, 747, 1910.
12) O. Reichenheim, ebenda (4) **33**, 747, 1910.
13) J. Stark, ebenda (4) **26**, 822, 1908.
14) J. Stark, W. Hermann und S. Kinoshita, ebenda (4) **21**, 462, 1906.

als positive Atomstrahlen aufzutreten vermögen. Auf Grund der elektromagnetischen Analyse hatte W. Wien zunächst H^+-Strahlen, später auch O^+-Strahlen nachgewiesen; J. J. Thomson fand in seinen Versuchen lediglich H^+-, He^+- und H_2^+- bzw. He^{++}-Strahlen, dagegen keine positiven Atomstrahlen anderer Gase. Zwar machte demgegenüber Wien[1]) darauf aufmerksam, daß er das Auftreten von O^+-Strahlen nachgewiesen hatte. Indes blieb es zunächst bei dieser Sachlage. Sie schien sich zudem zuungunsten jener Hypothese durch eine Angabe[2]) Wiens über das Fehlen von Hg^+-Strahlen zu verschlimmern. Er ließ nämlich aus einem Glimmstrom in Hg-Dampf durch einen Kanal in der Kathode in einen hoch evakuierten Raum hinter dieser ein Kanalstrahlenbündel treten und beobachtete hier wohl Lichtemission, aber keine positive Ladung an einem Auffänger. Der Wienschen Deutung dieses Versuches, daß nämlich bei Hg-Kanalstrahlen neutrale Strahlen die Träger der Lichtemission seien, widersprach ich[3]) freilich und zeigte, daß bei anderer Versuchsanordnung sich positive Ladung auch an Hg-Kanalstrahlen nachweisen läßt und daß die Beobachtung Wiens sich auch in anderer Weise gedeutet werden kann. Demgegenüber hielt aber Wien[4]) an seiner Deutung fest, und Koenigsberger und Kutschewski[5]) teilten mit, daß sie bei einer Wiederholung des Wienschen Versuchs im Unterschied von Wien zwar kein Leuchten im Kanalstrahlenbündel beobachteten, indes wie Wien ebenfalls keine Hg^+-Strahlen nachweisen konnten. Diese Sachlage hat sich jedoch in der letzten Zeit zugunsten der von mir vertretenen Hypothese über die Träger der Serienlinien durchaus geändert. Bei einer Verbesserung der Methoden der elektromagnetischen Analyse der Kanalstrahlen, wie sie zuerst H. v. Dechend und W. Hammer gelang, hat sich nämlich eine Reihe von positiven Atom- und Molekülstrahlen in verschiedenen Gasen nachweisen lassen. Derartige Beobachtungen verdanken wir H. v. Dechend und W. Hammer[6]), J. Koenigsberger und K. Kilchling[7]), und J. J. Thomson[8]) selber hat in außer-

1) W. Wien, Phil. Mag. (6) **14**, 212, 1907.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. (4) **30**, 365, 1909.

3) J. Stark, Phys. Zeitschr. **10**, 752, 1909.

4) W. Wien, Phys. Zeitschr. **10**, 862, 1909.

5) J. Koenigsberger und J. Kutschewski, ebenda **11**, 379, 1910.

6) H. v. Dechend und W. Hammer, Ber. d. Heidelb. Akad. 1910, Nr. 21.

7) J. Koenigsberger und K. Kilchling, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 995, 1910.

8) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **21**, 225, 1911; Trans. Roy. Instit., April 7, 1911.

ordentlich schönen und exakten Untersuchungen das Auftreten einer großen Zahl verschiedenartiger positiver Atom- und Molekülstrahlen nachgewiesen; und bereits zuvor hat W. Wien[1]) nach einer anderen Methode neben $H+$- und $O+$-Strahlen noch andere positive Atomstrahlen nachgewiesen. Und es ist heute auf Grund dieser Resultate wohl zweifellos sicher, daß alle chemischen Elemente in den Kanalstrahlen unter geeigneten Bedingungen positive Atomstrahlen zu bilden vermögen; man kann darum sagen, daß in der Auffindung dieses Resultates die Beobachtung des Dopplereffekts bei Kanalstrahlen der elektromagnetischen Analyse derselben zunächst vorausgeeilt, nun aber von ihr überholt worden ist. Was die Differenz über die $Hg+$-Strahlen betrifft, so haben H. v. Dechend und W. Hammer[2]) und nunmehr Koenigsberger und Kilchling[3]) selber das Auftreten von $Hg+$-Strahlen nachgewiesen, und J. J. Thomson[4]) folgert aus seinen Beobachtungen, daß außer $Hg+$-Strahlen auch $Hg++$- und $Hg+++$-Strahlen vorkommen. Dieses Thomsonsche Resultat ist deswegen von besonderer Bedeutung, weil bereits die Beobachtungen[5]) über den Dopplereffekt bei Hg-Kanalstrahlen das Vorkommen von ein-, zwei- und dreiwertigen positiven Hg-Strahlen folgern ließen.

Zusammenfassend läßt sich über die hier besprochenen Abhandlungen folgendes sagen. Gegen die Hypothese, daß die Träger der uns bekannten Serienspektra oder noch allgemeiner der Linienspektra positive Atomionen seien, sind mehrere Bedenken und Einwände erhoben worden, diese haben sich jedoch bei genauerer Prüfung alle als unhaltbar erwiesen. Jene Hypothese ist zwar in ihrem ganzen Umfang experimentell noch nicht sichergestellt, sie erlaubt indes, alle über den Dopplereffekt bei Kanalstrahlen bekannt gewordenen Tatsachen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zwanglos zu deuten.

Wie ich bereits an früheren Stellen[6]) bemerkte, erklärt die vor-

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. (4) **33**, 871, 1910.

2) H. v. Dechend und W. Hammer, Ber. d. Heidelb. Akad. 1910, Nr. 21.

3) J. Koenigsberger und K. Kilchling, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 1012, 1910.

4) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **21**, 239, 1911.

5) J. Stark, W. Hermann und S. Kinoshita, Ann. d. Phys. (4) **21**, 465, 1906.

6) J. Stark, ebenda (4) **21**, 421, 1906.

stehende Hypothese zwanglos auch folgende Tatsache. Gase, wie Wasserstoff, Helium und Quecksilberdampf, absorbieren, solange sie nicht ionisiert sind, kein Licht in ihren Serienlinien. Gemäß jener Hypothese folgt dieses Fehlen von Absorption aus dem Fehlen der Träger der Serienlinien, nämlich der positiven Atomionen. Ohne eine neue Hypothese dürfte dagegen eine Deutung jener Tatsache für die andere der zwei konkurrierenden Hypothesen schwierig sein.

2. Ist ein bestimmter Atomteil der Sitz der Emission eines Serienspektrums?

Die Antwort auf die Frage nach den Trägern der Serienspektra ist von Bedeutung für eine Antwort auf die Frage, ob das ganze Atom oder nur ein bestimmter Teil von ihm der Sitz der Emission eines bestimmten Serienspektrums ist. Es soll hier der Versuch gemacht werden, eine erste Antwort auf diese schwierige Frage zu finden. Möge sie nicht bloß Widerspruch erregen, sondern auch der Anlaß sein, daß sie von anderer Seite durch eine bessere Antwort ersetzt werde.

Gemäß dem Vorstehenden emittieren und absorbieren neutrale Atome wie diejenigen des Quecksilberdampfes und des Heliums keine Serienlinien in dem sichtbaren oder ultravioletten Teil des Spektrums; wird dagegen von ihnen ein Elektron (Valenzelektron) oder werden zwei Valenzelektronen von ihnen abgetrennt, so erscheinen sie als der Träger der bekannten Serienfrequenzen. Zur Deutung dieser Verhältnisse sei folgende Hypothese aufgestellt. Der Sitz der Emission und Absorption der uns bekannten Serienlinien ist derjenige Teil des Atoms, von welchem ein Valenzelektron fortgenommen ist, in welchem also die an dem Atom zurückbleibende positive Elementarladung sich befindet. Mit dieser Hypothese sei nun die von mir aufgestellte Archionenhypothese[1]) verbunden, nämlich die Annahme, daß die gemeinsamen Bausteine der chemischen Atome das Valenzelektron und das Archion seien, wobei unter Archion ein Individuum verstanden ist, welches eine positive Ladung gleich derjenigen des positiven Elementarquantums besitzt und dessen mit dieser Ladung behaftete Masse nicht kleiner gemacht werden kann, ohne daß das Individuum als solches zu existieren aufhört; gemäß dieser Hypothese ist das chemische Atom ein ringförmiges Individuum aus unabtrennbaren positiv geladenen Elektronen. Den Archionen wird außer positiver Ladung ein immanentes magnetisches Moment zu-

1) J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik, S. 67. S. Hirzel, Leipzig 1910.

geeignet, das aus der zyklischen Bewegung von unabtrennbaren negativen Elektronen (Ringelektronen) im Archioneninnern resultiert.

Die Verbindung der zwei vorstehenden Hypothesen liefert somit die Annahme, daß der Sitz der Emission und Absorption einer bestimmten Linienserie ein bestimmtes Archion des chemischen Atoms ist. Diese Hypothese gibt uns die Möglichkeit an die Hand, eine Reihe bekannter Tatsachen unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zusammenzufassen.

Der einfachste Fall der Beziehung zwischen Archionen und Valenzektronen in chemischen Atomen ist der, daß einem Archion nur ein Valenzelektron zugeordnet ist, daß also der größte Teil der von diesen Individuen ausgehenden elektrischen Kraftlinien von dem einen nach dem anderen Individuum läuft. Wird dann das Elektron durch eine Energiezufuhr von außen abgetrennt, so wird von der damit bewirkten Änderung des elementaren elektrischen Kraftfeldes nur das eine Archion betroffen. Häufiger als dieser einfache Fall dürfte der Fall vorkommen, daß ein Valenzelektron seine elektrischen Kraftlinien gleichzeitig zwei oder noch mehr Archionen desselben Atoms zusendet; in diesem Falle werden die zwei Archionen in gleichem oder verschiedenem Maße durch die Abtrennung des Valenzelektrons hinsichtlich der Änderung ihres elektrischen Kraftfeldes in Mitleidenschaft gezogen.

Den im Innern eines Archions enthaltenen unabtrennbaren Elektronen haben wir die Fähigkeit zuzuschreiben, bei geeigneter Zufuhr von Energie Schwingungen von bestimmten Frequenzen auszuführen. Diese Archionenfrequenzen haben bestimmte Werte, wenn das Archion im neutralen Atom durch Valenzelektronen gebunden ist; sie haben ebenfalls bestimmte, indes andere Werte, wenn das elektrische Kraftfeld infolge der Abtrennung eines zugehörigen Valenzelektrons eine tiefgreifende Änderung erfahren hat. Die Frequenzen des seines Valenzelektrons beraubten oder „elektrisierten“ Archions eines chemischen Atoms sind dessen Serienfrequenzen; wo die Frequenzen des „neutralisierten“ Archions (wahrscheinlich im unzugänglichen Ultraviolett) liegen, ob sie sich nach einem ähnlichen Gesetz wie die Frequenzen des elektrisierten Archions in Serien ordnen lassen, sind offene Fragen.

Auf Grund des Umstandes, daß eine Serie von Frequenzen als Sitz das allen chemischen Atomen gemeinsame Archion hat, läßt sich erwarten, daß die Serien aller chemischen Atome nach einem gemeinsamen Gesetz gebaut sind, daß dieses vielleicht eine universelle Konstante enthält. Dies scheint in der Tat der Fall zu sein, wie Rydberg auf Grund der von ihm aufgestellten Serienformel gezeigt hat.

Andererseits ist aber auch wieder auf Grund unserer Hypothese zu erwarten, daß gewisse Parameter in jenem allgemeinen Gesetz von Atomart zu Atomart verschieden sind. Es werden die homologen Frequenzen des Archions bei verschiedenen chemischen Elementen erstens eine verschiedene Lage im Spektrum, zweitens als zusammengesetzte Glieder einer Serie eine verschiedene Komplexität haben. Denn es wird von Atomart zu Atomart einmal das elektrische Kraftfeld eines elektrisierten Archions relativ zu den im Atom noch vorhandenen Valenzelektronen verschieden sein; sodann hat man zu beachten, daß die Archionen durch magnetische Kräfte aneinander gebunden sind, daß also die Elektronen eines Archions in dem magnetischen Felde von seiten benachbarter Archionen schwingen, und diese magnetische Bindung eines Archions ist sicherlich von Atomart zu Atomart verschieden.

Die Möglichkeit, daß durch die Abtrennung eines Valenzelektrons mehrere Archionen eines Atoms in verschiedenem Maße in Mitleidenschaft gezogen werden, weiter die Möglichkeit, daß von einem Atom Valenzelektronen von verschiedener Bindung einzeln oder gleichzeitig abgetrennt und so verschieden gelegene Archionen desselben Atoms in verschiedener Art elektrisiert werden, erklären, warum der Linienreichtum eines chemischen Atoms, wie z. B. derjenige von Eisen, so groß sein kann.

Nachdem im vorstehenden eine spezielle Antwort auf die Frage nach dem Sitz der Emission von Serienlinien gegeben ist, sei zum Schlusse noch einmal der Wunsch geäußert, daß die hier aufgestellte Hypothese zu positiver Arbeit über die Frage nach dem Sitz der Spektra anregen möge. Die Aufwerfung dieser Frage kann nicht als verfrüht bezeichnet werden. Denn es bestehen heute wohl kaum mehr Zweifel, daß von den chemischen Atomen negative Elektronen abgetrennt werden können. Durch diesen Eingriff in das Innere oder in die Oberflächenschicht der chemischen Atome werden ebenso zweifellos Änderungen in den Eigenschaften derjenigen Atomteile bewirkt, von denen Elektronen fortgenommen werden. Von selbst bietet sich die Frage dar, ob diese Änderungen nicht in den optischen Eigenschaften der ionisierten Atome im Vergleich zu denjenigen der neutralen Atome zum Ausdruck kommen.

Aachen, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, April 1911.

(Eingegangen 24. Mai 1911.)

Über die Theorien der Thermoelektrizität und ihre Erfüllung durch neuere experimentelle Ergebnisse.

Von **Paul Cermak.**

Mit 5 Figuren im Text.

Auf Grund einer Reihe von Experimentaluntersuchungen über Thermokraft, Peltiereffekt und Thomsoneffekt der Metalle [1]) und mittels der dort festgestellten Zahlenwerte möchte ich in der folgenden Arbeit zeigen, inwieweit die hauptsächlichsten der thermodynamischen und Elektronentheorien durch die Versuchsergebnisse erfüllt werden. Vorausschicken muß ich einiges über die Art, wie ich das Zahlenmaterial verwenden will. Fremde Ergebnisse will ich nur dann in den Bereich der Betrachtung ziehen, wenn ich selbst die betreffenden Größen nicht gemessen habe. Damit will ich nicht behaupten, daß meine Ergebnisse zuverlässiger sind als die anderer Autoren, mich leitet dabei allein die Erfahrung, daß bei derartigen Zusammenstellungen soweit wie irgend möglich nur am gleichen Material gewonnene Ergebnisse Verwendung finden sollen. Ich führe alle Auswertungen in technischem Maßsystem durch mit den Einheiten cm, sec, Volt, Coulomb und Ohm. Das scheint mir von Vorteil, da dann in den bezüglichen Gleichungen das Wärmeäquivalent fortfällt und die Dimensionsbeziehungen leicht zu übersehen sind. Der Peltiereffekt (also Peltierwärme pro Stromeinheit) hat dann die Dimension Volt, ich bezeichne ihn durchwegs mit π, der Thomsoneffekt (also Thomsonwärme pro Einheit von Strom, Länge und Temperaturgefälle) die Dimension $\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$, ich bezeichne ihn mit σ, die Thermokräfte mit V. Die Temperaturen gebe ich nach der absoluten Zentigrad-Skala und bezeichne sie mit ϑ.

Ausgehen möchte ich von der Theorie von W. Thomson [2]), an die sich ja alle anderen Theorien mehr oder weniger eng anschließen. In einem aus zwei Metallen bestehenden Kreise sei L die gesamte von

1) P. Cermak, Ann. d. Phys. **24**, 351, 1907; **26**, 521, 1908 (in dieser letzteren Arbeit findet sich leider durchgehends in den Thermokräften ein Dezimalstellenfehler, es muß überall statt Volt $\cdot 10^{-5}$ gesetzt werden Volt $\cdot 10^{-4}$); **33**, 1195, 1910.

2) W. Thomson, Math. and Phys. Papers **1**, 232B; **2**, 192.

umkehrbaren Vorgängen in der Zeiteinheit herrührende Stromleistung. Dann ergibt der erste Hauptsatz die Gleichung:

$$L = i \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \left\{ \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} + \sigma_1 - \sigma_2 \right\} d\vartheta.$$

Der zweite Hauptsatz ergibt:

$$0 = i \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \left\{ \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\pi}{\vartheta} \right) + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\vartheta} \right\} d\vartheta.$$

Hieraus folgt:

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \frac{\pi}{\vartheta} - \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta}$$

und es wird

$$L = i \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \frac{\pi}{\vartheta} d\vartheta.$$

Für eine kleine Temperaturdifferenz kann man nun schreiben:

$$L = i \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} + \sigma_1 - \sigma_2 \right) d\vartheta = i \frac{\pi}{\vartheta} d\vartheta.$$

Dividiert man durch die Stromstärke, so wird

$$d V = \frac{\pi}{\vartheta} d\vartheta.$$

Daraus folgt

$$\pi = \vartheta \frac{d V}{d \vartheta}. \tag{1}$$

Andererseits ist

$$\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} = \frac{d V}{d \vartheta} - (\sigma_1 - \sigma_2),$$

also

$$\sigma_1 - \sigma_2 = - \vartheta \frac{d^2 V}{d \vartheta^2}. \tag{2}$$

In dem kleinen Temperaturintervalle kann man $\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta}$ und σ als konstant betrachten; dann gilt

$$d V = \frac{\pi}{\vartheta} d\vartheta = \text{konst} \cdot d\vartheta. \tag{3}$$

Die Gleichung (1) sagt aus, daß der Peltiereffekt gleich der absoluten Temperatur mal der ersten Ableitung der Thermokraft nach der Temperatur ist; die Differenz der Thomsoneffekte in den beiden Metallen soll nach Gleichung (2) dem Produkte aus Temperatur und der

zweiten Ableitung der Thermokraft gleich sein. An der Hand der folgenden Tabelle sei gezeigt, wie weit dies mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt. Ich gebe die Zahlen zu den drei Beispielen Blei-Konstantan, Kadmium-Konstantan, Eisen-Konstantan von hundert zu hundert Grad, die Peltiereffekte in Millivolt, die Thomsoneffekte in $\frac{\text{Mikrovolt}}{\text{Grad}}$. Die Thermokraft Eisen-Konstantan entnehme ich einer Arbeit von E. G. Bausenwein[1]), die Thomsoneffekte in Eisen und in Konstantan einer Arbeit von Lecher[2]), alle anderen Zahlen sind eigenen Versuchsreihen entnommen. Die Werte für die betreffenden Temperaturen sind teils durch graphische Interpolation gefunden, teils durch Berechnung aus Gleichungen, welche die Temperaturabhängigkeit darstellen, wovon später noch zu handeln sein wird. Letzteres ist bei dieser Tabelle nur auf σ_{konst} angewendet, dies ist nach einer von Lecher für seine Beobachtungen gegebenen Formel durchgeführt.

Tabelle 1.

ϑ	$V_x - V_{293}$	$\vartheta \cdot \frac{dV}{d\vartheta}$	$\pi_{\text{experim.}}$	$-\vartheta \frac{d^2V}{d\vartheta^2}$	σ_{konst}	σ_x	$\sigma_{\text{konst}} - \sigma_x$
			Konstantan-Blei:				
300	0,19	8,1	8,82	— 33	— 19,97	0,12	— 20,09
400	3,37	13,8	12,4	— 26	— 20,5	0,47	— 20,97
500	7,20	19,5	16,0	— 22,5	— 20,9	0,73	— 21,63
600	11,32	25,15	19,5	— 18	— 18,8	0,92	— 19,72
700	15,82	30,79	23	— 14	— 13,7	1,075	— 14,77
			Konstantan-Kadmium:				
300	0,26	10,5	9,88	— 39	— 19,97	9,56	— 29,53
400	4,4	18,36	14,56	— 32	— 20,5	10,33	— 30,83
500	9,21	26,16	19,18	— 30	— 20,9	10,76	— 31,66
600	14,55	34,00	23,86	— 30	— 18,8	11,10	— 29,9
700	20,27	42,01	28,5	— 28	— 13,7	11,40	— 25,1
			Konstantan-Eisen:				
300	1,36	15,6	14,83		— 19,97	— 8,38	— 11,59
400	6,52	20,8	21,23		— 20,5	— 14,57	— 5,93
500	11,7	26,0	27,63		— 20,9	— 16,47	— 3,43
600	16,88	31,2	33,98		— 18,8	— 14,07	— 4,73
700	20,07	36,4	40,42		— 13,7	— 7,42	— 6,35

Bei Konstantan-Eisen ist die fünfte Spalte freigelassen, die dahin gehörenden Werte lassen sich auf diesem Wege nicht finden, da für

1) E. G. Bausenwein, Wiener Ber. Abt. 2a, **114**, 1625, 1905.
2) E. Lecher, Wiener Ber. Abt. 2a, **114**, 1599, 1905.

einen solchen Thermokreis $\frac{d^2 V}{d \vartheta^2}$ gleich Null ist. Bei der Beurteilung dieser, wie aller weiterer Zahlenvergleiche muß berücksichtigt werden, daß von den vier experimentell ermittelten Größen nicht alle mit gleicher Genauigkeit feststellbar sind. Thermokräfte von der Größen-

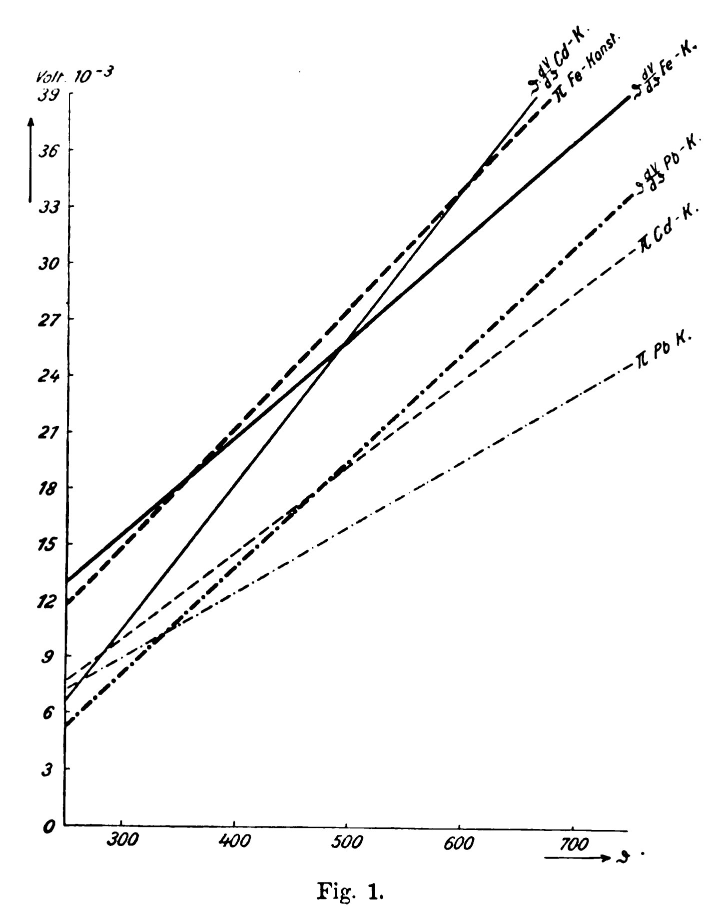


Fig. 1.

ordnung eines oder mehrerer Millivolt lassen sich mit besserer Präzision messen als Wärmemengen von ein Milliontel bis ein Tausendstel Joule. Man wird daher mit einer gewissen Berechtigung annehmen, daß den aus Bestimmung der Thermokräfte abgeleiteten Werten eine größere Genauigkeit zukomme als den anderen experimentell bestimmten Größen. Es sind aber die vorhandenen Abweichungen sicherlich

größer als die möglichen Fehler. — Zwei Kurvenbilder mögen das deutlicher zeigen. Die Übereinstimmung von $\vartheta \frac{dV}{d\vartheta}$ mit π ist bei den tieferen Temperaturen eine bessere als bei höheren; gerade umgekehrt ist die Übereinstimmung von $\vartheta \frac{d^2 V}{d\vartheta^2}$ und $\sigma_{\text{konst}} - \sigma_x$. Über die Größe

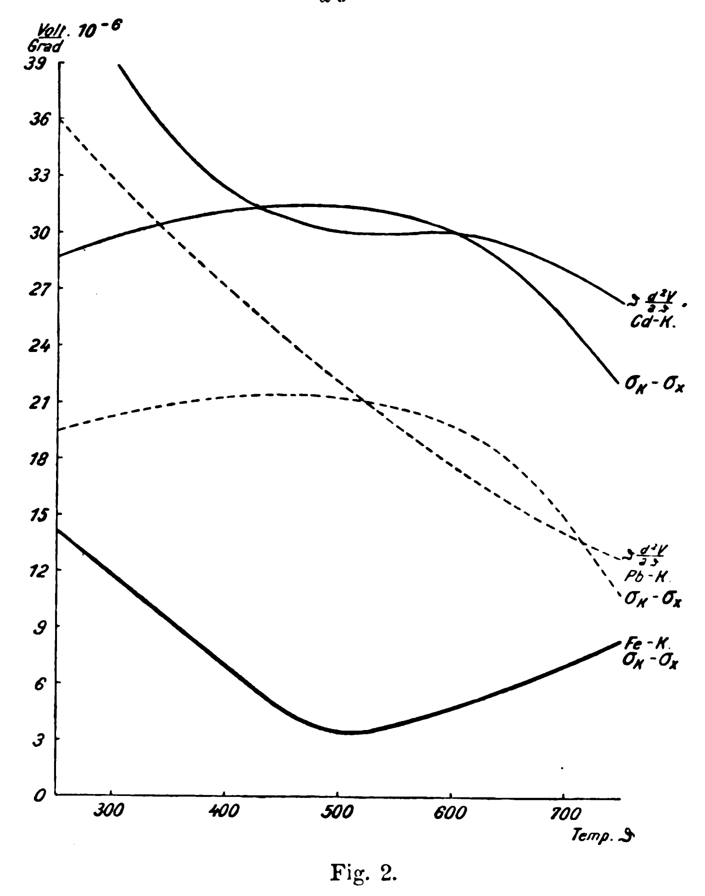


Fig. 2.

des mutmaßlichen Fehlers und über die Art eines eventuell nötigen Korrektionsgliedes läßt sich diesen Zahlen noch nichts entnehmen.

Die Gleichung (3) besagt, daß in ganz kleinen Temperaturintervallen die Thermokraft der Temperaturdifferenz der Lötstellen direkt proportional ist. In größeren Temperaturintervallen aber wird immer an Stelle der Konstanten eine Temperaturfunktion einzuführen sein.

Zur Darstellung dieser Funktion sind mehrere Formeln vorgeschlagen worden; am allgemeinsten hat sich die von Avenarius als zweckmäßig erwiesen. Mit Bezug auf absolute Temperaturangaben hat sie die Form:

$$\alpha(\vartheta_1 - \vartheta_2) + \beta(\vartheta_1{}^2 - \vartheta_2{}^2) = V_1 - V_2. \qquad (3\,a)$$

Entsprechend den Gleichungen (1) und (2) erhält man

$$\pi = \vartheta \cdot \frac{dV}{d\vartheta} = \vartheta(\alpha + 2\beta\vartheta), \qquad (1\,a)$$

$$\sigma_1 - \sigma_2 = -\vartheta \frac{d^2 V}{d\vartheta^2} = -2\vartheta\beta. \qquad (2\,a)$$

Die Konstanten α und β sind abhängig von den verwendeten Metallen. α hat die Dimension $\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$, β die Dimension $\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}^2}$. Bildet man die Differenz zweier Peltiereffekte bei verschiedenen Temperaturen, so erhält man:

$$\pi_{\vartheta_1} - \pi_{\vartheta_2} = \alpha(\vartheta_1 - \vartheta_2) + 2\beta(\vartheta_1{}^2 - \vartheta_2{}^2).$$

Mit Gleichung (2a) zusammengenommen gibt das:

$$= \alpha(\vartheta_1 - \vartheta_2) - \{(\sigma_{1\vartheta_1} - \sigma_{2\vartheta_1}) + (\sigma_{1\vartheta_2} - \sigma_{2\vartheta_2})\}(\vartheta_1 + \vartheta_2).$$

Dies sind lauter Beziehungen, die ganz selbstverständlich aus der Thomsonschen Theorie folgen[1]).

Ich möchte nun wiederum an einer Tabelle zeigen, daß man zwar für die thermoelektrischen Kräfte mit den aus der Avenariusschen Formel berechneten Konstanten eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten erhält, daß aber mit diesen Konstanten nicht mehr viel anzufangen ist, wenn man nach den obigen Formeln (2a) und (1a) Thomsoneffekt und Peltiereffekt ausrechnen will. Ich nehme wieder die drei Beispiele, die ich schon in Tabelle 1 verwendet habe, damit man die neuen Zahlen mit denen jener Tabelle leicht vergleichen kann. Die Konstanten α und β sind aus den experimentell gefundenen Werten der Thermokräfte zwischen 293 und 300 bzw. 700 Grad berechnet. Für Konstantan-Blei ist

$$\alpha = 0{,}0094 \cdot 10^{-3}\,\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}; \quad \beta = 2{,}97 \cdot 10^{-8}\,\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}^2};$$

für Konstantan-Kadmium ist

$$\alpha = 0{,}018 \cdot 10^{-3}; \quad \beta = 3{,}2 \cdot 10^{-8}.$$

---

1) Eine ähnliche Betrachtung findet man beispielsweise bei G. Mie (Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus, S. 326, 1910). Dort wird versucht, β in zwei Faktoren zu zerlegen, die dann, wie ich die Ausführungen verstehe, die Thomsoneffekte darstellen sollen. Das ist aber, abgesehen von aller numerischen Übereinstimmung, schon der Dimension nach nicht möglich, denn $[\beta]$ ist ja $\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}^2}$, $[\sigma]$ aber ist $\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$.

Beim oft verwendeten Thermoelemente Konstantan-Eisen reicht bekanntlich für die Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Thermokraft die eingliedrige Formel $V_2 - V_1 = \alpha\vartheta$ aus. Die Konstante α ist dann gleich $0{,}054 \cdot 10^{-3}$ zu setzen. Damit sind die Zahlen der Tabelle 2 berechnet. (In der Tabelle enthalten die Vertikalreihen 2, 3, 4 die berechneten Werte.) Die Differenz der Thomsoneffekte läßt sich dann freilich nicht errechnen.

Man kann aber auch aus der Avenariusschen Formel für Konstantan-Eisen die Konstanten berechnen, erhält dann $\alpha = 0{,}0877 \cdot 10^{-3}$, $\beta = -3{,}862 \cdot 10^{-8}$. Statt der in Tabelle 2 gegebenen Werte bekommt man für $V_2 - V_1$ und für $-2\beta\vartheta$

$\vartheta =$ 300	400	500	600	700	Grad
$V_2 - V_1 =$ 0,60	6,52	11,81	16,44	20,08	$\cdot 10^{-3}$ Volt
$-2\beta\vartheta = +$ 23,17	+ 30,90	+ 38,62	+ 46,34	+ 54,05	$\cdot 10^{-6} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$

Tabelle 2.

ϑ	$\alpha(\vartheta_2 - \vartheta_1) + \beta(\vartheta_1^2 - \vartheta_1^2)$	$\alpha\vartheta + 2\beta\vartheta^2$	$-2\beta\vartheta$	$V_x - V_{293}$	π	σkonst $- \sigma x$
			Konstantan-Blei:			
300	0,19	8,17	— 17,8	0,19	8,82	— 20,09
400	3,21	13,15	— 23,7	3,37	12,4	— 20,97
500	6,27	19,5	— 29,7	7,20	16,0	— 20,63
600	11,02	27,0	— 35,6	11,32	19,5	— 19,72
700	15,82	35,7	— 41,5	15,82	23,0	— 14,77
			Konstantan-Kadmium:			
300	0,26	11,2	— 19,2	0,26	9,88	— 29,53
400	4,30	17,4	— 25,6	4,4	14,56	— 30,83
500	8,98	25,0	— 32,0	9,21	19,18	— 31,66
600	14,30	34,3	— 38,4	14,55	23,86	— 29,9
700	20,26	43,8	— 44,8	20,27	28,5	— 25,0
			Konstantan-Eisen:			
300	0,38	16,2		1,36	14,83	— 11,59
400	5,78	21,6		6,52	21,23	— 5,93
500	11,18	26,0		11,7	27,63	— 3,43
600	16,58	32,4		16,88	33,98	— 4,73
700	21,98	37,8		22,07	40,42	— 6,35

Die ersten beiden Beispiele, bei denen die Avenariussche Formel immerhin leidlich übereinstimmende Werte ergibt, zeigen deutlich, daß zu genauer Berechnung der elektromotorischen Kraft in so großen Temperaturintervallen die Formel nicht mehr hinreicht; in der Mitte

des in Betracht gezogenen Bereiches ist die Übereinstimmung doch sicherlich keine gute mehr zu nennen. Man hat deshalb versucht, dreigliedrige Formeln anzuwenden — für Eisen-Konstantan ist das in einem kleinen Bereiche (120 Grad) von Jäger und Diesselhorst[1]) mit Erfolg getan worden —; doch versagen, wie ich mich gerade bei *Fe*-Konstantan überzeugt habe, auch diese umständlich zu handhabenden Formeln in größeren Temperaturbezirken vollkommen. — Die aus den Konstanten errechneten Peltiereffekte stimmen schon recht schlecht mit den Versuchsergebnissen und die Größe $-2\beta\vartheta$ läßt mit der Differenz der Thomsoneffekte kaum mehr einen Vergleich zu. Der in Tabelle 1 unter $-\vartheta\frac{d^2V}{d\vartheta^2}$ angegebene Wert war, wie schon erwähnt, graphisch gefunden worden. Es wurde die tatsächliche Zunahme pro Grad von $\frac{dV}{d\vartheta}$ in großem Maßstabe dargestellt und daraus die Größe von $-\vartheta\frac{d^2V}{d\vartheta^2}$ berechnet. Die so gefundenen Werte haben dieselbe Größenordnung und auch ungefähr denselben Gang mit der Temperatur wie die Differenz der experimentell gefundenen Thomsoneffekte. Die Werte von $-2\beta\vartheta$ zeigen einen mit dem Experimente in Gegensatz stehenden Verlauf, der natürlich ganz selbstverständlich erscheint, wenn man beachtet, daß ja der Formel gemäß der stets gleichbleibende Betrag von -2β mit den immer höher werdenden Zahlen der Temperatur multipliziert wird.

Da man also aus der Avenariusschen und allen anderen derartigen Formeln über die schwer bestimmbaren Peltier- und Thomsoneffekte nicht viel Zutreffendes errechnen kann und andererseits da, wo man die Thermokraft zweier Metalle wissen will, diese lieber experimentell bestimmen als nach solcher Formel berechnen wird, so kommt ihr eigentlich nur ein geringer praktischer Wert zu.

Nach Formel (1) ist $\frac{\frac{dV}{d\vartheta}}{\pi}$ gleich $\frac{1}{\vartheta}$, soll also für eine bestimmte Temperatur eine für alle Metalle konstante Größe sein. Daher geben mehrere Verfasser wie Edlund[2]) und Sundell[3,4]) dieses Verhältnis

1) Jäger und Diesselhorst, Abhandlungen der Phys.-tech. Reichsanstalt **3**, 303.

2) Edlund, Pogg. Ann. **141**, 404, 1871.

3) Sundell, Pogg. Ann. **149**, 144, 1873.

4) In den Darstellungen der Thermoelektrizität bei Weinstein, Wiedemann usw. sind die Kopfbezeichnungen der bezüglichen Tabellen oft verwechselt.

bei ihren Messungen an. Ich möchte es für die drei erwähnten Beispiele anführen und an der Hand einer Kurve zeigen, wie es bei diesen Metallen mit der Temperatur wächst. Die konstante Zahl müßte ja immer durch den reziproken Wert der absoluten Temperatur gegeben sein.

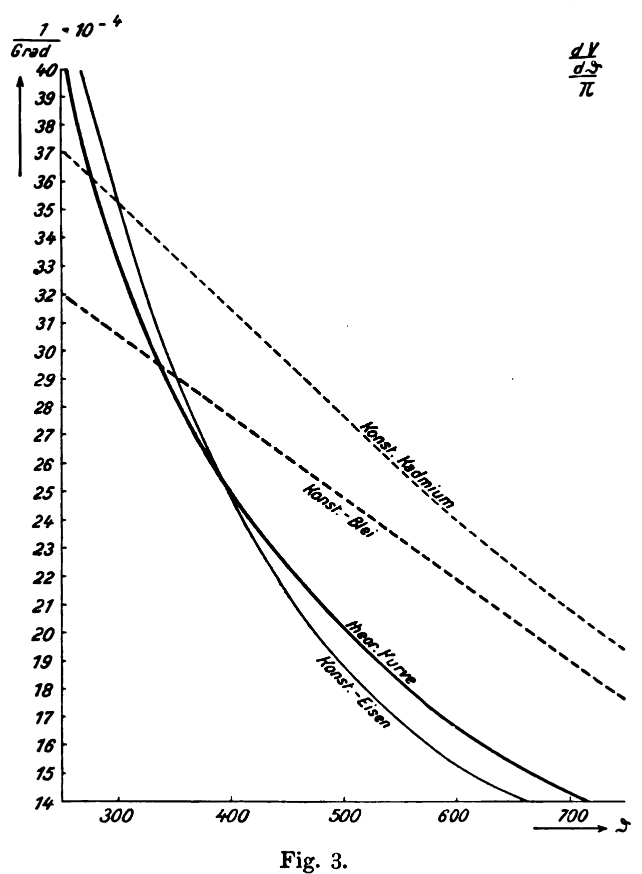


Fig. 3.

Tabelle 3.

$\vartheta =$	300	400	500	600	700	
Konstantan-Blei	0,306	0,278	0,2436	0,215	0,191	$\cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{Grad}}$
Konstantan-Kadmium	0,354	0,315	0,273	0,238	0,210	
Konstantan-Eisen	0,351	0,245	0,1885	0,153	0,129	
Theoretischer Wert	0,333	0,250	0,200	0,166	0,143	

Man sieht, daß sich die Zahlen wirklich um den theoretischen Wert herum bewegen.

Die Theorie von W. Thomson hält sich frei von jeder Annahme darüber, wo der Sitz der elektromotorischen Kräfte eines Thermoelementes zu suchen sei. Sie enthält daher alle wesentlichen Ergebnisse der Theorien von Clausius[1]) und Budde[2]) in sich eingeschlossen. In der ursprünglichen Theorie von Clausius war nur von den Lötstellen als Sitz der thermoelektrischen Kräfte ausgegangen worden, später nahm er an, daß auch die einzelnen ungleich erwärmten Zweige der Thermoelemente Sitz solcher Kräfte sein können. Unter diesem Gesichtspunkte ist diese Theorie von Budde dann erweitert worden. Die Gleichung (3) findet in den Theorien ihre Abänderung dahin, daß $dV = a d\vartheta$ gesetzt wird, wobei a eine Funktion von ϑ ist, die in Form einer Potenzreihe dargestellt werden kann. Die Anwendung des ersten und zweiten Hauptsatzes ergibt für die Peltier- und Thomsoneffekte Gleichungen, die mit den Thomsonschen Gleichungen übereinstimmen. Sie kommen daher, da sie für den Vergleich von Theorie und Experiment nichts Neues bieten, hier nicht weiter in Betracht. Beiden Theorien hat man daraus einen Vorwurf gemacht, daß sie den Thomsoneffekt durch die Annahme zu erklären versuchen, er sei eine Art Peltiereffekt, der in den ungleich temperierten Metallen durch Strukturverschiedenheiten hervorgerufen werde und man hat dem entgegengehalten, daß ja in Flüssigkeiten dann kein Thomsoneffekt vorhanden sein dürfte. Abgesehen aber davon, ob die Vorstellungsweise zutrifft oder nicht, scheint mir der Einwurf hinfällig, denn man kann sich auch in einer Flüssigkeit Ungleichheiten denken, beispielsweise so, daß leichter flüssige mit schwerflüssigeren Schichten zusammenstoßen.

Man hat dann über den Zusammenhang der umkehrbaren und nichtumkehrbaren Erscheinungen (hauptsächlich über Wärme- und Elektrizitätsleitung) verschiedene Hypothesen und Annahmen gemacht, um über das in dieser Hinsicht Unbefriedigende der Thomsonschen Theorie hinwegzukommen. Von den vielen derartigen Versuchen, wie sie von Weber, Lorenz, Lorberg, Parker, Duhem, Planck, Kohlrausch, Boltzmann und anderen gegeben worden sind, möchte ich nur auf die drei letzten kurz eingehen.

Die Plancksche[3]) Theorie geht von möglichst einfachen Annahmen

1) P. Clausius, Pogg. Ann. **90**, 513, 1853.
2) E. Budde, Wied. Ann. **21**, 277, 1884; **30**, 664, 1887.
3) M. Planck, Wied. Ann. **36**, 624, 1889.

aus und sucht daraus alle Konsequenzen zu ziehen. Wenn zwei Metalle a und b sich berühren, so bildet sich an ihrer Trennungsfläche eine Potentialdifferenz aus, die von der Natur der Metalle und der Temperatur abhängt. Die Größe dieser, der wahren Kontaktdifferenz zwischen zwei Metallen, glaubt man im allgemeinen durch den Wert des Peltiereffektes gegeben. Planck gebührt wohl das Verdienst, als erster darauf hingewiesen zu haben, daß diese Ansicht[1]), die man in vielen Büchern (vgl. Mie, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus, S. 325) vertreten findet, nicht ganz zutrifft.

Ich möchte das Beispiel Plancks hier anführen. Er führt es an dem Metallpaare Eisen—Kupfer durch. Der neutrale Punkt dieser Kombination liegt bei 284 ^{0} C. Nimmt man nun an, daß Peltiereffekt und Kontaktpotentialdifferenz gleichzeitig bei dieser Temperatur verschwinden, so kann man sich mit den Metallen einen Kreisprozeß folgender Art durchgeführt denken. Man bringt die beiden zur Berührung und erwärmt sie von 0 ^{0} C auf 284 ^{0} C. Da dann das Kontaktpotential verschwindet, kann man sie ohne Aufwand mechanischer Arbeit trennen. Getrennt kühlt man sie bis 0 Grad ab, bringt sie wieder zur Berührung und so weiter. Jedesmal, wenn sich elektrische Energie bildet, muß Wärmeenergie verschwinden und umgekehrt. Es wird also bei 0 ^{0} C Wärme aufgenommen, bei höherer Temperatur verschwindet elektrische Energie und Wärmeenergie wird abgegeben. Auf diese Weise könnte man also ohne Kompensation Wärme nach Belieben von 0 ^{0} C auf höhere Temperatur schaffen. Das aber widerspricht dem zweiten Hauptsatze.

Diesem Widerspruche entgeht Planck, indem er außer der elektrischen und der Wärmeenergie noch die elektromolekulare Energie, die jedem Elektrizitätsteilchen zukommen soll, einführt. Er bezeichnet diese Energie im Metalle a mit u_a, wobei u_a noch von ϑ abhängen kann. Er erhält auf diese Weise aus dem ersten Hauptsatze die Beziehung

$$\pi_{ab} = - V_{ab} + u_a - u_b,$$

wobei V_{ab} die Kontaktpotentialdifferenz der beiden Metalle darstellt. Unter der vereinfachenden Annahme, daß Wärmeleitung und Elektrizitätsleitung unabhängig nebeneinander hergehen, kann er den zweiten Hauptsatz in folgender Weise anwenden. Denkt man sich ein Thermoelement, das überall durch Zufuhr oder Ableitung von außen auf kon-

1) Diese Annahme finde ich zuerst bei Edlund, Pogg. Ann. **143**, 534 ff, 1871.

stanter Temperatur gehalten wird, so muß die Summe der Entropien des ganzen Systems mit der Zeit zunehmen. Da aber der Strom stationär ist, so bleiben alle Leiterelemente im gleichen Zustande, Veränderung kann nur im umgebenden Medium stattfinden. Es wird also sein:

$$\sum\int\left(i^2 w_a - i\frac{du_a}{d\vartheta}\frac{\partial\vartheta}{\partial n}\right)\frac{dn}{\vartheta} + \sum i\frac{\pi_{ba}}{\vartheta} \geqq 0$$

(i bezeichnet die Stromstärke, w den Widerstand, dn ein Leiterelement).

Die Beziehung gilt für jede Stromstärke, auch wenn der Strom von außen zugeführt wird; sie muß auch für Ströme gelten, die so klein sind, daß das Glied der Jouleschen Wärme nicht in Betracht kommt. Das ist aber nur möglich, wenn

$$-\sum\int\frac{du_a}{d\vartheta}\frac{d\vartheta}{\vartheta} + \sum\frac{\pi_{ab}}{\vartheta} = 0,$$

denn nur diese Glieder sind umkehrbare Funktionen. (Die Summenzeichen beziehen sich auf die beiden Leiter, die Integrale auf die Leiterelemente.) Nun definiert Planck

$$\pi_a = -\vartheta\int\frac{du_a}{d\vartheta}\frac{d\vartheta}{\vartheta}$$

und erhält so:

$$\frac{\pi_a}{\vartheta} - \frac{\pi_b}{\vartheta} + \frac{\pi_{ab}}{\vartheta} = \text{konst};$$

die willkürliche Konstante wird gleich Null gesetzt; dann ist

$$\pi_{ab} = \pi_b - \pi_a; \quad V_{ab} + \pi_b - \pi_a + u_b - u_a = 0; \quad V_{ab} = V_b - V_a;$$

$$V_a = -\pi_a - u_a = \vartheta\int\frac{u_a}{\vartheta^2}d\vartheta.$$

Durch diese Gleichungen lassen sich, wenn eine der Funktionen bekannt ist, alle anderen thermoelektrischen Funktionen eines Metalles ausdrücken. Für die Kombination zweier Metalle ergeben sich wiederum dieselben Bedingungsgleichungen wie bei Thomson:

$$\pi = +\vartheta\frac{dV}{d\vartheta}; \quad \frac{du}{d\vartheta} = -(\sigma_1 - \sigma_2) = \vartheta\frac{d^2V}{d\vartheta^2}. \tag{4}$$

Das negative Vorzeichen von π, das aus der Vorstellung von verschwindender und sich bildender Energie herrührt, hat hier keinen Sinn mehr. Das gibt für den Vergleich nichts Neues. Man sieht aber leicht ein, daß die Voraussetzung der Theorie, die Ungleichheit von Peltiereffekt und Kontaktdifferenz, sich in den Gleichungen wiederfindet. Für den neutralen Punkt ist zwar $\frac{d(V_b - V_a)}{d\vartheta}$ gleich Null, nicht aber $V_b - V_a$.

Aus der Tabelle 1 kann man leicht die wahren Kontaktdifferenzen ausrechnen und man erhält auf diese Weise, da ja $\frac{u_a}{\vartheta} = -\sigma_a$ ist[1]) und weiter

$$V_{ab} + \pi_{ab} - \sigma_b \vartheta + \sigma_a \vartheta = 0$$

folgende Werte:

Tabelle 4.

$\vartheta =$	300	400	500	600	700	
Konstantan-Blei	14,85	20,78	26,82	31,33	33,34	
Konstantan-Kadmium	18,63	26,89	35,01	41,8	46,07	$\cdot 10^{-3}$ Volt
Konstantan-Eisen	18,31	22,63	29,76	36,82	44,92	

Ob die so errechneten Werte den wirklich zwischen Metallen vorhandenen Kontaktpotentialen entsprechen, läßt sich nicht sagen, da eine exakte Methode zur Bestimmung derselben bisher fehlt. Doch zeigen schon diese drei Beispiele, daß die thermoelektrische Spannungsreihe mit der Spannungsreihe der Kontaktpotentiale nicht übereinstimmen würde.

Von ganz anderen Voraussetzungen als alle bisher erwähnten Annahmen über die Art und das Zustandekommen der thermoelektrischen Erscheinungen geht die Theorie von F. Kohlrausch aus[2]). Jede Wärmemenge, die durch ein Leiterelement vom Querschnitt f hindurchgeht, soll eine Elektrizitätsmenge mit sich führen, die ihr proportional ist, also mit αW bezeichnet wird. α hängt von der Natur der Substanz ab. Geschieht dieser Durchgang in der Zeiteinheit, so ist $i = \alpha W$. Bezeichnet ds ein Leiterelement, so ist $\frac{ds}{\varkappa f}$ der Widerstand, wobei $\varkappa$ das Leitvermögen darstellt. Die in dem Elemente ds wirkende elektromotorische Kraft ist dann

$$dV = \frac{\alpha W}{\varkappa f} \cdot ds.$$

Ist weiter λ das Wärmeleitvermögen, so ist

$$W = -\lambda f \frac{d\vartheta}{ds},$$

also

$$dV = -\alpha \frac{\lambda}{\varkappa} \frac{d\vartheta}{ds} ds$$

1) Das stimmt natürlich nur, falls man eine ganz lineare Abhängigkeit der u von ϑ annehmen kann. Deshalb geben die angeführten Zahlen nur die Größenordnung.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **156**, 601, 1875.

oder $$\frac{dV}{ds} = -\mathfrak{a}\frac{d\vartheta}{ds}.$$

Darnach wird die elektromotorische Kraft eines Thermoelementes

$$V_2 - V_1 = -\mathfrak{a}'\int_{I}^{II}\frac{d\vartheta}{dx}dx - \mathfrak{a}\int_{II}^{I}\frac{d\vartheta}{dx}dx = -\mathfrak{a}'\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}d\vartheta - \mathfrak{a}\int_{\vartheta_2}^{\vartheta_1}d\vartheta$$
$$= (\mathfrak{a}' - \mathfrak{a})(\vartheta_2 - \vartheta_1)$$
$$V_2 - V_1 = \left(\alpha'\frac{\lambda'}{\varkappa'} - \alpha\frac{\lambda}{\varkappa}\right)(\vartheta_2 - \vartheta_1). \tag{5}$$

(Alle gestrichenen Größen beziehen sich auf das eine, die ungestrichenen auf das andere Metall. I und II bezeichnet die Lötstellen.) $\mathfrak{a}$ hat die Dimension $\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$, α die Dimension $\frac{1}{\text{Volt}}$.

Die zweite Annahme besteht darin, daß jeder elektrische Strom Wärme mit sich führen soll. Dieser Vorgang soll mit dem ersten reziprok sein, d. h. die vom Strome i bewegte Wärmemenge soll proportional i und $\mathfrak{a}$ sein. Also $W = C\mathfrak{a}i$. Die Abhängigkeit vom Materiale ist schon in $\mathfrak{a}$ enthalten, daher nimmt Kohlrausch C von der Substanz unabhängig an, dieses muß dann die Dimension „Grad" haben. Der Peltiereffekt stellt sich dann dar durch $\pi = C(\mathfrak{a}' - \mathfrak{a})$. Nun ist $\mathfrak{a}' - \mathfrak{a}$ gleich $\frac{V_2 - V_1}{\vartheta_2 - \vartheta_1}$ oder anders geschrieben $\frac{dV}{d\vartheta}$, also $\pi = C\left(\frac{dV}{d\vartheta}\right)$. Man sieht aus diesen Dimensionsbetrachtungen schon hier, daß C der reziproke Wert jener Größe ist, die ich in Tabelle 3 angegeben habe. Wenn, wie Kohlrausch es annimmt, C von dem Material unabhängig ist, dann muß C direkt gleich der absoluten Temperatur sein, und es ergibt sich wiederum die Thomsonsche Gleichung $\pi = \vartheta\cdot\frac{dV}{d\vartheta}$. Läßt man auch bei C noch eine Abhängigkeit vom Materiale zu, dann ist es für jede Temperatur gleich dem reziproken Werte jener in Tabelle 3 gegebenen Zahlen.

Ist die thermoelektromotorische Kraft eines Thermoelementes der Temperaturdifferenz der Lötstellen nicht einfach proportional, so nimmt auch Kohlrausch an, daß $\mathfrak{a}$ eine Funktion der Temperatur sein kann und setzt dann statt $\mathfrak{a}$ als zweite Annäherung $\mathfrak{a} + \eta\vartheta$. Es wird dann

$$V_2 - V_1 = (\vartheta_2 - \vartheta_1)(\mathfrak{a}' - \mathfrak{a}) + \frac{\eta' - \eta}{2}(\vartheta_2^2 - \vartheta_1^2).$$

Dies entspricht der Avenariusschen Gleichung, wenn man $\mathfrak{a}' - \mathfrak{a} = \alpha$ und $\frac{\eta' - \eta}{2} = \beta$ setzt. Der Peltiereffekt ist dann $\pi = C(\mathfrak{a}' - \mathfrak{a} + \{\eta' - \eta\}\vartheta$

oder wieder $\vartheta \frac{dV}{d\vartheta}$. — Der Thomsoneffekt ist nach dieser Theorie überhaupt keine selbständige neue Wirkung, denn wenn man die gegenseitige Verwandlung von elektrischer und Wärmeenergie annimmt, wenn also ein elektrischer Strom von der Stelle mit der Temperatur ϑ_2 zur Stelle mit der Temperatur ϑ_1 fließt, dann muß eben die Wärmeenergie $i(\alpha + \eta\vartheta)(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ verschwinden.

Die gesamte in einem Drahte mit dem Widerstande w erzeugte Energie ist dann $i^2 w + i(\vartheta_2 - \vartheta_1)(\alpha + \eta\vartheta)$. Das zweite Glied dieser Gleichung würde vom Thomsoneffekte herrühren und es müßte $(\alpha + \eta\vartheta)$ dem in der Thomsonschen Theorie σ genannten Werte entsprechen. Man könnte aus diesen Werten des Thomsoneffektes die thermoelektrischen Kräfte errechnen, doch stimmen die so gefundenen Werte nur der Größenordnung nach überein, was natürlich erscheint, wenn man bedenkt, mit wieviel größerer Genauigkeit man Thermokräfte als Thomsoneffekte messen kann. Deshalb sehe ich hier von Zahlen ab.

Die Theorie von Boltzmann muß hier der Vollständigkeit der Darstellung wegen erwähnt werden, denn sie ist es, in der alle bisher erwähnten Theorien sich gewissermaßen eingeschlossen vorfinden. Ich kann diese komplizierte Darstellung hier nicht in extenso geben, sondern ihren Gedankengang, soweit es zum Verständnisse unbedingt erforderlich ist, nur andeuten und muß bezüglich der exakten Ableitung der Gleichungen auf die Originalarbeit[1]) verweisen. Sie steht in einem gewissen Gegensatze zur Planckschen Theorie, indem sie umgekehrt wie diese von den allgemeinsten Annahmen ausgeht; sie legt besonderes Gewicht darauf, wie die nicht umkehrbaren Prozesse einer Thermokette die umkehrbaren beeinflussen können. Boltzmann betrachtet ein nur aus zwei Metallen bestehendes Thermoelement. Er nimmt an, daß an jeder Lötstelle eine elektromotorische Kraft vorhanden ist, die die Elektrizität im Sinne des elektrischen Stromes treibt. Sie soll darstellbar sein als die Differenz zweier den beiden Metallen eigentümlichen Temperaturfunktionen. Andererseits soll in jedem Leiterelemente der beiden Metalle eine elektromotorische Kraft tätig sein, die die Elektrizität im Sinne des Wärmestromes treibt. Die Gesamtkraft ist dann:

$$V_2 - V_1 = F_2 - \Phi_2 - F_1 + \Phi_1 + \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} f\, d\vartheta - \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \varphi\, d\vartheta$$

1) L. Boltzmann, Wien. Ber. 96, Abt. 2a, 1258, 1887.

$$=\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}\left(\frac{dF}{d\vartheta}+f\right)d\vartheta-\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}\left(\frac{d\Phi}{d\vartheta}+\varphi\right)d\vartheta.$$

Setzt man die Klammerausdrücke gleich a und α, so wird schließlich

$$V_2-V_1=\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}a\,d\vartheta-\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}\alpha\,d\vartheta. \tag{6}$$

Die **Peltierwärme** pro Zeiteinheit an den Lötstellen ϑ_1 und ϑ_2 stellt er dar durch

$$i\pi_{\vartheta_2}=-im_2+i\mu_2;\quad i\pi_{\vartheta_1}=im_1-i\mu_1,$$

wobei m und μ Temperaturfunktionen sind und jene Wärmemenge darstellen, die beim Austritt der Elektrizitätsmenge eins aus dem betreffenden Metalle entwickelt wird. Außerdem wird in jedem Leiterelemente der beiden ungleich erwärmten Metalle beim Durchfließen eines elektrischen Stromes Wärmeenergie entwickelt. Diese **Thomsonwärme** pro Zeiteinheit ist dann

$$d\sigma_1=-ind\vartheta;\quad d\sigma_2=i\nu d\vartheta$$

und die gesamte im Thermoelemente in der Zeiteinheit entwickelte Wärmeenergie ist dann:

$$\sum dw=i\left[-m_2+\mu_2+m_1-\mu_1\right]-\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}n\,d\vartheta+\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}\nu\,d\vartheta.$$

Diese muß nach dem ersten Hauptsatze gleich $-(V_2-V_1)\cdot i$ sein. Also

$$\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}(a-\alpha)\,d\vartheta=m_2-\mu_2-m_1+\mu_1+\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}n\,d\vartheta-\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}\nu\,d\vartheta$$

$$=-\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}\left(\frac{d\mu}{d\vartheta}+\nu\right)d\vartheta+\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}\left(\frac{dm}{d\vartheta}+n\right)d\vartheta. \tag{7}$$

Durch Differentiation folgt

$$a-\alpha=\frac{dm}{d\vartheta}-\frac{d\mu}{d\vartheta}+n-\nu.$$

Diese Gleichung gilt für beliebige Metalle. Führt man noch eine für alle Metalle gleiche Temperaturfunktion M ein, so kann man auf folgende Weise a und α trennen:

$$a=\frac{dm}{d\vartheta}+n+\frac{dM}{d\vartheta},$$

$$\alpha=\frac{d\mu}{d\vartheta}+\nu+\frac{dM}{d\vartheta}.$$

Bezeichnet man die Summen $m + M$, $\mu + M$ mit b und β, so kann man die Peltier- und Thomsoneffekte darstellen durch

$$\begin{aligned} \pi_{\vartheta_1} &= b_{\vartheta_1} - \beta_{\vartheta_1}; \quad d\sigma_1 = \left(\frac{db}{d\vartheta} - a\right) d\vartheta, \\ \pi_{\vartheta_2} &= b_{\vartheta_2} - \beta_{\vartheta_2}; \quad d\sigma_2 = \left(\frac{d\beta}{d\vartheta} - \alpha\right) d\vartheta. \end{aligned} \tag{8}$$

(Man sieht den Formeln (6) und (7) leicht an, daß sie ihre einfachste Erklärung dann finden, wenn man nach Kohlrausch annimmt, daß die elektromotorische Kraft ihren Sitz nur in den Leiterelementen habe. Jedes Element des einen Metalles liefert dann die elektromotorische Kraft $a d\vartheta$, die des anderen $\alpha d\vartheta$.)

Die bisher entwickelten Formeln stellen den allgemeinen Ausdruck der thermoelektrischen Theorien dar; doch ist darin noch keine Rücksicht auf den zweiten Hauptsatz genommen. Bezüglich dieser Anwendung verweise ich auf das Original[1]), die Durchführung würde hier zu weit führen. Es werden zunächst die Gleichungen für die gesamte entwickelte Wärmeenergie in den beiden Leitern unter Berücksichtigung von Wärmeleitung und Elektrizitätsleitung aufgestellt, dann wird nachgewiesen, daß die Wärmeleitung auf die thermoelektrischen Erscheinungen selbst nur einen Einfluß ausüben kann, der unendlich klein höherer Ordnung ist und schließlich wird an der Hand eines Beispieles gezeigt, daß die Anwendung des zweiten Hauptsatzes zu einer Ungleichung führt, die ich hier kurz andeuten möchte. Sie lautet:

$$\vartheta(a - \alpha) - (b - \beta) \leqq 2\sqrt{\frac{\lambda}{\varkappa}\vartheta} + 2\sqrt{\frac{\lambda'}{\varkappa'}\vartheta}. \tag{9}$$

Nun liefert die Gleichung (6)

$$\frac{dV}{d\vartheta} = a - \alpha$$

und die Gleichung (8)

$$\pi = b - \beta,$$

woraus folgt:

$$\vartheta\frac{dV}{d\vartheta} - \pi \leqq 2\sqrt{\frac{\lambda}{\varkappa}\vartheta} + 2\sqrt{\frac{\lambda'}{\varkappa'}\vartheta}.$$

Während die Thomsonsche Theorie und alle anderen, die zu den gleichen Ergebnissen führen, für den Peltiereffekt die Gleichung $\pi = \vartheta\frac{dV}{d\vartheta}$ geben, sagt diese Theorie nur aus, daß die Differenz zwischen $\vartheta\frac{dV}{d\vartheta}$ und π kleiner sein muß, als der auf der rechten Seite

---

1) l. c. S. 1271 ff.

der Ungleichung (9) stehende Ausdruck. Es läßt sich durch diese Beziehung die Differenz nicht wirklich finden, aber es ist ihr eine obere Grenze gesetzt. Ich will an einigen Zahlen zeigen, inwieweit sich meine Versuchsergebnisse in diese Beziehung einfügen. Ich kann es freilich nur bei den (abs.) Temperaturen 300 und 400 durchführen, da ich für höhere Temperaturen keine Werte des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varkappa}$ kenne. Wie man leicht überblickt, hat $\frac{\lambda}{\varkappa}$ die Dimension $\frac{\text{Volt}^2}{\text{Grad}}$. Im praktischen Maße ausgedrückt, hat $\frac{\lambda}{\varkappa}$ nach Angaben von Jäger und Diesselhorst[1]) für die in den Beispielen betrachteten Metalle folgende Werte:

Tabelle 5.

	Blei	Kadmium	Eisen	Konstantan
$\vartheta = 300$	0,074	0,0731	0,0855	0,113 $\cdot 10^{-4} \frac{\text{Volt}^2}{\text{Grad}}$
$\vartheta = 400$	0,0851	0,0822	0,1011	0,1243 $\cdot 10^{-4} \frac{\text{Volt}^2}{\text{Grad}}$

Berechnet man aus diesen Angaben die rechten Seiten der Boltzmannschen Ungleichung und vergleicht sie mit den Differenzen zwischen $\vartheta \frac{dV}{d\vartheta}$ und π, wie sie sich aus Tabelle 1 ergeben, so findet man folgende Zahlen:

Tabelle 6.

Für $\vartheta = 300$	Konstantan-Blei	Konstantan-Kadmium	Konstantan-Eisen
Berechnet	6,76	6,74	$6{,}96 \cdot 10^{-2}$ Volt
Aus Tab. 1	0,72	0,68	$-0{,}79 \cdot 10^{-3}$ Volt
Für $\vartheta = 400$			
Berechnet	8,14	8,08	$8{,}47 \cdot 10^{-2}$ Volt
Aus Tab. 1	1,4	3,8	$+0{,}57 \cdot 10^{-3}$ Volt

Man sieht, die Differenz ist nicht nur eben erfüllt, sondern ganz beträchtlich viel kleiner. Es folgt also wohl (worauf auch Boltzmann selbst hinweist), daß im allgemeinen die Annäherung an die Thomsonsche Gleichung eine größere ist als an die aus allgemeinsten Prinzipien der Wärmeleitung abgeleitete Ungleichung.

Damit wäre nun wohl die Reihe der thermodynamischen Theorien der Thermoelektrizität, soweit man sie für einen Vergleich von Theorie und Experiment heranziehen kann, im allgemeinen erschöpft. Enger

1) Jäger und Diesselhorst, Berl. Ber. 38, 719, 1899.

Anschluß der Versuchsergebnisse an eine von ihnen findet nicht statt. Die Boltzmannsche, die allgemeinste unter ihnen, gibt zu weite Grenzen, die Thomsonsche und alle an sie anschließenden werden durch die Versuchsergebnisse nicht ganz erfüllt. Ob es je gelingt, Versuchsresultate zu erzielen, die sich an die letzteren enger anschließen, etwa dadurch, daß einerseits die Meßmethoden für Peltiereffekte und Thomsoneffekte eine wesentliche Verfeinerung erfahren, andererseits die Versuche an Metallen durchgeführt werden, deren Reinheit und deren Freisein von Strukturdifferenzen besser garantiert werden kann, scheint immerhin recht zweifelhaft. Denn die Übereinstimmung der von verschiedenen Autoren und nach ganz verschiedenen Methoden gefundenen Resultate für die Peltier- und Thomsoneffekte (für die letzteren beispielsweise auch die der neuen Bestimmungen von Berg[1])) läßt im Gegenteile immer sicherer darauf schließen, daß ein solcher Anschluß an die Thomsonsche Theorie nicht erreicht werden wird.

E. Lecher[2]) hat eine Methode der graphischen Darstellung angegeben, durch die die Übereinstimmung mit der Thomsonschen Theorie veranschaulicht werden kann. Man trägt $\sigma\vartheta$ für das eine Metall in beliebiger Ordinatenhöhe in ein Koordinatensystem ein (in dem folgenden Beispiele die Linie $\sigma \cdot \vartheta$ für Kadmium), zeichnet dann über diese Kurve mit einem, wenn das Thermoelement im betrachteten Bereiche keinen neutralen Punkt aufweist, beliebigen Schnittpunkte eine zweite Kurve so ein, daß die Ordinatendifferenzen der ersten mit der zweiten Kurve für zwei Temperaturen die thermoelektromotorische Kraft des Elementes geben und zeichnet schließlich die Kurve für $\sigma\vartheta$ des anderen Metalles so ein, daß für irgendeinen Punkt die Ordinatendifferenz der zweiten und dritten Kurve gleich dem Peltiereffekt für diese Temperatur ist. Dann sollen alle Ordinatendifferenzen der zweiten und dritten Kurve mit den bezüglichen Peltiereffekten übereinstimmen. Bezüglich der Begründung muß ich auf das Original verweisen. Ich füge ein solches Diagramm (Fig. 4) für das Thermoelement Konstantan-Kadmium bei.

Ich habe in dem Diagramme die Anordnung so getroffen, daß bei 300 Grad die Differenz zwischen der Linie für $\sigma\vartheta_{\text{konst}}$ und der E.M.K.-Linie gerade dem gefundenen Werte des Peltiereffektes entspricht. Man sieht durch Vergleich mit den entsprechenden Zahlen der Tabelle 1, daß die Übereinstimmung für höhere Temperaturen dann nicht mehr besteht.

1) O. Berg, Ann. d. Phys. (4) **32**, 477, 1910.

2) E. Lecher, Wien. Ber. **115**, Abt. 2a, 173, 1906.

Schließlich möchte ich noch hinweisen auf einen von F. Braun[1]) stammenden Ansatz, der sich den thermodynamischen Theorien anschließt. Er findet bei Messungen an Amalgamen die Beziehung

$$\frac{dV}{d\vartheta} = k_1 \frac{dw_1}{d\vartheta} - k_2 \frac{dw_2}{dt}$$

bestätigt, wobei die w die Widerstände der Komponenten bedeuten, die

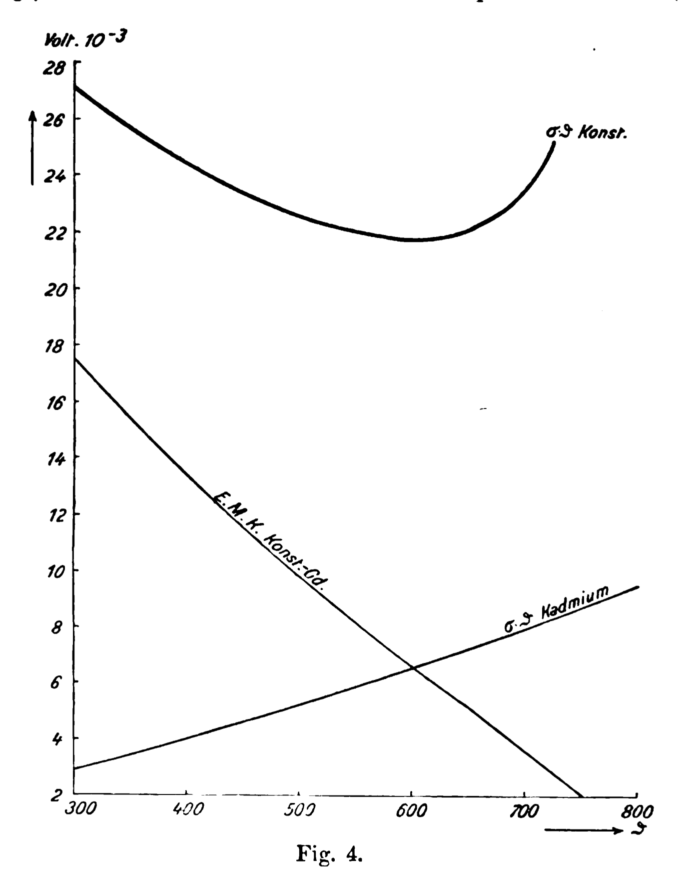


Fig. 4.

k Proportionalitätsfaktoren sind. Diese Beziehung mag sich innerhalb kleiner Temperaturbereiche wohl bestätigt finden. Meine Versuchsergebnisse zeigen aber, daß sie im großen nicht anwendbar ist, denn beim Übergange vom festen zum flüssigen Aggregatzustande ändert sich die eine Komponente in bezug auf ihren Widerstand ja sprung-

1) F. Braun, Winkelmanns Handbuch 2. Aufl. 4, 748, 1903/05.

weise, die thermoelektrischen Erscheinungen behalten aber einen stetigen Verlauf bei; infolgedessen ist da die Proportionalität mit der Widerstandsänderung zerstört.

Es bleibt nun noch zu untersuchen, ob die gewonnenen Versuchsresultate bei Anwendung der Elektronentheorien der Thermoelektrizität neue Ausblicke geben und sich den dort aufgestellten Gleichungen einfügen.

Noch weniger als bei den relativ einfach darstellbaren thermodynamischen Theorien kann ich bei den komplizierten Elektronentheorien hier auf die Herleitung der in Betracht kommenden Gleichungen eingehen und alle Modifikationen der Theorien in Betracht ziehen, es kommt hier auch vielmehr darauf an, die Unterschiede der einzelnen Anschauungen hervorzuheben, als sie bis in ihre Details durchzuführen. Die Elektronentheorien schließen sich an an die von W. Weber[1]) eingeführte Anschauungsweise, daß in den Metallen Moleküle positiver und negativer Elektrizität vorhanden seien, denen irgendeine Masse zugeschrieben werden kann und die teils an die Metallatome gebunden um irgendwelche Gleichgewichtsanlagen schwingen, teils sich in den Zwischenräumen der ponderablen Teilchen frei bewegen können. Andererseits schließen sie sich enge an die thermodynamische Theorie von Kohlrausch an, sie alle sind im wesentlichen „Mitführungstheorien". Den Teilchen kommen gewisse Eigenladungen und kinetische Energien zu, dadurch repräsentieren sie bei ihrer Bewegung elektrische und Wärmeströme. Das ganze System der bewegten Elektrizitätsteilchen wird dann etwa wie ein in den freien Räumen zwischen den Molekülen eingeschlossenes Gas aufgefaßt, auf das nun die aus der kinetischen Gastheorie gewonnenen Sätze Anwendung finden. Die einzelnen Theorien unterscheiden sich durch verschiedene Annahmen über die Anzahl der vorhandenen Teilchengattungen, über die Größe der kinetischen Energien, über die Arten der in Betracht kommenden Stöße und über die Größe einiger freier Spekulation zugänglicher Konstanten.

E. Riecke war der erste, der wieder anknüpfend an die Weberschen Anschauungen eine Elektronentheorie der Metalle gab[2]). Er nimmt an, daß in dem Raume zwischen den ponderablen Metallmolekülen positive und negative Teilchen in Bewegung sind. Die Summe der positiven und negativen Teilchen in einem Volumenelement soll dieselbe sein. Ein Teil von ihnen kann an die Metallmoleküle gebunden, ein anderer frei sein. In verschiedenen Metallen soll ihre

1) W. Weber, Pogg. Ann. **156**, 1, 1875.

2) E. Riecke, Wied. Ann. **66**, 353—389, 545—581, 1199—1200, 1898.

räumliche Dichte verschieden sein. Im gleichen Metalle soll diese Dichte abhängig von der Temperatur sein. Sie soll weiter im Verhältnis zur Dichte der Metallmoleküle klein sein, es sollen nur Stöße der Teilchen gegen die Moleküle, nicht aber Stöße der Teilchen untereinander in Betracht kommen. Verschiedenartige Teilchen unterscheiden sich noch durch ihr Verhältnis zwischen Masse und Ladung und durch ihre Geschwindigkeit. Ihre lebendige Kraft soll abhängig sein von der absoluten Temperatur, über den Faktor der Abhängigkeit wird keine bestimmte Annahme gemacht. In recht komplizierten Ableitungen wird die Größe der Wärmeströmung und der elektrischen Strömung festgestellt und es wird erwiesen, daß mit jedem Wärmestrom ein elektrischer, mit jedem elektrischen ein Wärmestrom verbunden ist. Die Mitführungskoeffizienten der Wärme und der Elektrizität (Mitführungskoeffizient der Wärme ist also jene Zahl, mit der der elektrische Strom multipliziert werden muß, um den mit ihm verbundenen Wärmestrom zu erhalten), die also den Kohlrauschschen Konstanten α und C gleich zu setzen sind, werden ermittelt und es wird ihre Beziehung zur absoluten Temperatur festgestellt. C erweist sich proportional der absoluten Temperatur (wie das auch aus Dimensionsbetrachtungen direkt aus der Kohlrauschschen Theorie folgt), α als proportional einer linearen Funktion der Temperatur. Es ergeben sich dann Beziehungen über das Verhältnis der elektrischen zur Wärmeleitfähigkeit. In betreff aller der Formeln selbst, deren Verständnis ohne eingehende Darstellung nicht möglich ist, verweise ich auf die Originalarbeit und auf die von Riecke selbst herrührende Gegenüberstellung seiner mit der Drudeschen Theorie im 3. Bande des Jahrbuches der Radioaktivität und Elektronik.

Die Tatsache nun, daß jeder Wärmestrom einen elektrischen Strom erzeugt, kann auch so aufgefaßt werden, daß in jedem Elemente ds eines Drahtes eine elektromotorische Kraft dE erzeugt wird. Bezeichnet man den Mitführungskoeffizienten der Wärme mit ω, so ist

$$dE = -\omega \frac{\lambda}{\varkappa} d\vartheta.$$

Die thermoelektrische Kraft zweier Metalle A und B ergibt sich dann zu

$$V_2 - V_1 = -\int_{\vartheta_2}^{\vartheta_1} \omega_A \frac{\lambda_A}{\varkappa_A} d\vartheta - \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \omega_B \frac{\lambda_B}{\varkappa_B} d\vartheta,$$

oder indem die für die Größen ω bei der Temperatur 0 gefundenen Beziehungen eingesetzt werden, folgt daraus

$$V_2 - V_1 = \left\{\left(\omega_A \frac{\lambda_A}{\varkappa_A}\right)_0 - \left(\omega_B \frac{\lambda_B}{\varkappa_B}\right)_0\right\} (\vartheta_2 - \vartheta_1)$$
$$+ \left\{\left(\omega_A \frac{\lambda_A}{\varkappa_A}\right)_0 \delta_A - \left(\omega_B \frac{\lambda_B}{\varkappa_B}\right)_0 \delta_B\right\} (\vartheta_2{}^2 - \vartheta_1{}^2,$$

setzt man noch

$$a = \left[\omega_A \frac{\varkappa_A}{\lambda_A}\right]_0 - \left[\omega_B \frac{\varkappa_B}{\lambda_B}\right]_0$$

und

$$b = 2\left[\omega_A \frac{\lambda_A}{\varkappa_A}\right]_0 \delta_A - 2\left[\omega_B \frac{\lambda_B}{\varkappa_B}\right]_0 \delta_B,$$

wobei δ eine aus der Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge sich ergebende Konstante ist, so kommt man zur Gleichung

$$V_2 - V_1 = a(\vartheta_2 - \vartheta_1) + \frac{b}{2}(\vartheta_2{}^2 - \vartheta_1{}^2), \tag{10}$$

die der Avenariusschen Gleichung entspricht.

Bezeichnet man mit η_A und η_B die Mitführungskoeffizienten der Elektrizität, so ist der Peltiereffekt gegeben durch

$$\pi = (\eta_A - \eta_B).$$

Für die η hat Riecke früher die Werte gefunden

$$\eta = \vartheta \left(\omega \frac{\varkappa}{\lambda}\right)_0 (1 + 2\delta\vartheta).$$

Daher

$$\pi = \vartheta \left\{\left(\omega_A \frac{\lambda_A}{\varkappa_A}\right)_0 - \left(\omega_B \frac{\lambda_B}{\varkappa_B}\right)_0\right\}$$
$$+ 2\vartheta^2 \left\{\left(\omega_A \frac{\lambda_A}{\varkappa_A}\right)_0 \delta_A - \left(\omega_B \frac{\lambda_B}{\varkappa_B}\right)_0 \delta_B\right\}.$$

Nun kann man wieder a und b einführen, erhält so

$$\pi = \vartheta(a + b\vartheta). \tag{11}$$

Das ist aber

$$\vartheta \cdot \frac{dV}{d\vartheta},$$

und man findet auch hier wiederum die mit (1) bezeichnete Gleichung der Thomsonschen Theorie.

Stellen wir uns nun mit Riecke einen aus einem einzigen Metalle hergestellten Ring vor, der an zwei einander gegenüberliegenden Querschnitten auf den Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 gehalten wird, so fließt in beiden Hälften ein Wärmestrom von der heißen zur kalten Stelle, ein elektrischer Strom kann dann aber nicht entstehen. Daher muß in jedem Elemente die elektromotorische Gegenkraft

$$dE = \omega \frac{\lambda}{\varkappa} d\vartheta$$

vorhanden sein. Wird nun von außen her auf irgendeinem Wege ein elektrischer Strom i erzeugt, so leistet er gegen diese elektromotorische Kraft auf Kosten des Wärmeinhaltes des Elementes die Arbeit

$$\omega \frac{\lambda}{\varkappa} i \cdot d\vartheta = dA.$$

Außerdem wird durch die Mitführung von dem Strome dem Elemente Wärme zu- und abgeführt; der Gewinn dabei ist

$$d\Omega = (\eta' - \eta) i.$$

Für die η kann wieder der gefundene Wert eingesetzt werden und

$$\eta' - \eta = \frac{d\eta}{d\vartheta} d\vartheta$$

kann nach dem Taylorschen Satze entwickelt werden. Dann ist

$$d\Omega = \omega \frac{\lambda}{\varkappa} i d\vartheta + 2\vartheta \left[\omega \frac{\lambda}{\varkappa}\right]_0 \delta d\vartheta \cdot i$$

und die Thomsonwärme wird gleich

$$-dA + d\Omega = 2\vartheta \left[\omega \frac{\lambda}{\varkappa}\right]_0 \delta i d\vartheta,$$

also ergibt sich der Thomsoneffekt

$$\sigma = 2\vartheta \left[\omega \frac{\lambda}{\varkappa}\right]_0 \delta d\vartheta.$$

Riecke nimmt nun an, daß der Thomsoneffekt in Blei gleich Null ist. Dann ist es ihm möglich, aus der thermoelektrischen Kraft eines Metalles gegen Blei seinen Thomsoneffekt zu errechnen. Eine Übereinstimmung findet sich nur der Größenordnung nach [1]. In einer der oben erwähnten Arbeiten konnte ich aber nachweisen, daß man den Effekt im Blei nicht vernachlässigen kann, daher läßt sich die Berechnung nicht einwandfrei durchführen. Ich möchte an dieser Stelle darauf hinweisen, daß auf anderem Wege eine solche Rechnung möglich sein könnte. Aus den Untersuchungen Lechers [2]) folgt bei einer geringen Extrapolation über den Meßbereich hinaus, daß der Thomsoneffekt in Eisen etwa zwischen 700 und 800 Grad abs. Temperatur, in Konstantan bei etwa 1000 Grad gleich Null werden muß. Wenn es gelingt, diese Temperaturen mit größerer Sicherheit festzustellen, so läßt sich eine genauere Kontrolle der obigen Beziehungen durchführen; denn die Bestimmung der entsprechenden Thermokräfte hat keine Schwierigkeiten.

Bei den bisherigen Ergebnissen der Rieckeschen Theorie ist nur auf die Vorgänge Rücksicht genommen, die im Inneren des Metalles

1) E. Riecke, l. c. S. 388.

2) E. Lecher, Wien. Ber. Abt. 2a, **114**, 1599, 1905.

sich abspielen. Man kann aber erwarten, daß auch in den Berührungsflächen elektromotorische Kräfte auftreten werden. Riecke nimmt nun an, daß die negativen Teilchen in verschiedenen Metallen immer die gleiche Ladung und auch die gleiche Masse haben. Nicht so die positiven. Die sollen zwar gleiche Ladung, aber verschiedene Masse haben können. Auch freie Weglänge und Geschwindigkeit aller Teilchen soll von Metall zu Metall variieren können. Nun darf bei der Berührung zweier Metalle kein Strom entstehen, es darf aber auch, da nach eigenen Versuchen Rieckes eine Diffusion zweier Metalle ineinander ausgeschlossen ist, keine Wanderung von Molekülen durch die Grenzfläche hindurch stattfinden. Daraus ergeben sich neue Bedingungen, die die aufgestellten Gleichungen noch mehr komplizieren. Mit Hilfe einiger vereinfachender Annahmen läßt sich die Rechnung durchführen. Die Gleichung für die thermoelektrische Kraft (10) bleibt dieselbe, nur stellen sich die Koeffizienten a und b durch etwas andere, kompliziertere Beziehungen zwischen Zahl, Geschwindigkeit, Masse und freier Weglänge der verschiedenen Teilchen dar. Die Gleichung für den Peltiereffekt gewinnt ein anderes Aussehen, es ist dann, wenn die gleichen Bezeichnungen wie in (11) beibehalten werden,

$$\pi = \vartheta(a + b\vartheta) - \frac{\vartheta^2}{2} b .$$

Die Größe b entspricht in der Avenariusschen Formel 2β, für 2β habe ich bei Konstantan-Blei gefunden $5{,}94 \cdot 10^{-8}$, bei Konstantan-Kadmium $6{,}4 \cdot 10^{-8}$. Ich gebe in der folgenden Tabelle für diese beiden Metallkombinationen die gefundenen und die nach obiger Formel berechneten Werte für π. (Eisen-Konstantan kann ich in diesem Falle nicht durchrechnen, weil ich β gleich Null gesetzt habe.)

Tabelle 7.

Temperatur	Konstantan-Blei		Konstantan-Kadmium		
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	
300	8,82	5,53	9,88	8,32	$\cdot 10^{-3}$ Volt
400	12,4	8,4	14,56	12,28	
500	16,0	12,12	19,18	17,0	
600	19,5	16,3	23,86	22,78	
700	23,0	21,15	28,5	28,15	

Wie man sieht, sind die berechneten Werte durchwegs kleiner als die gemessenen. Vergleicht man mit dieser Zusammenstellung noch die in Tabelle 2 angeführten Werte für $\alpha\vartheta + 2\beta\vartheta^2$, wie sie die einfache Avenariussche Formel ergibt, so zeigt sich, daß diese bei tiefen

Temperaturen besser mit den gemessenen Werten übereinstimmen als bei hohen, während bei den hier berechneten Werten gerade das Umgekehrte stattfindet.

Riecke errechnet dann mit diesen erweiterten Annahmen noch eine Formel für den Thomsoneffekt, doch ist dabei wieder vorausgesetzt, daß der Effekt in Blei gleich Null sei, deshalb kommt sie hier weniger in Betracht.

In der Elektronentheorie von P. Drude[1]) vereinfachen sich diese Beziehungen sehr. Die Drudeschen Annahmen seien kurz erwähnt. Es sollen viele Gattungen von positiven und negativen Teilchen möglich sein, das Verhältnis $\frac{e}{m}$ soll eine universelle Konstante, soll für alle Teilchengattungen das gleiche sein. Die Teilchen können teilweise an die Metallatome gebunden sein. Alle Teilchen einer Gattung sollen gleiche Geschwindigkeit und gleiche freie Weglänge besitzen. Ihre Masse braucht keine ponderable, sie kann auch eine scheinbare sein. Auf die Teilchen werden die Gesetze der kinetischen Gastheorie angewendet. Ihre Energie

$$\frac{m_1 u_1^2}{2} = \frac{m_2 u_2^2}{2} = \frac{m_3 u_3^2}{2} = \dots$$

setzt er gleich $\alpha\vartheta$. Die Konstante α wird aus der Gleichung $p = \frac{2}{3} \alpha \mathfrak{N} \vartheta$ mittels des Wertes der Loschmidtschen Zahl berechnet. Im Gegensatze zu den Annahmen Rieckes setzt Drude voraus, daß die Wärmeleitung nur durch den Stoß der Teilchen gegeneinander zustande kommen soll. Es ergibt sich dann durch Berechnung der Werte für λ und $\varkappa$ das Wiedemann-Franzsche Gesetz. Die Ausnahmen von diesem Gesetze stellen sich dar als jene Metalle, bei denen die Teilchenzahl stark abhängig ist von der Temperatur. Bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit für den Fall, daß die Teilchenzahl von der Temperatur abhängig ist, gewinnt Drude den Anschluß an die Kohlrauschsche Theorie, denn jetzt muß mit dem Vorgange des Temperaturausgleiches ein elektrischer Strom verbunden sein.

Setzt man unter der Annahme nur zweier Gattungen einfacher Teilchen

$$\vartheta \cdot \frac{\partial \log \mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2}{\partial \vartheta} = \varphi(\vartheta),$$

wobei die $\mathfrak{N}$ die Teilchenzahlen geben, und nennt man die den einzel-

1) P. Drude, Ann. d. Phys. **1**, 566, 1900; **3**, 369, 1900; **7**, 687, 1902.

nen Teilchengattungen zukommenden elektrischen Leitfähigkeiten $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, so wird:

$$\frac{\lambda}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 \vartheta \left\{1 + \frac{2\varkappa_1 \varkappa_2}{\varkappa_1 + \varkappa_2}\varphi(\vartheta)\right\}.$$

Aus optischen Konstanten berechnet **Drude** für $\varphi(\vartheta)$ den Wert 3. Daraus:

$$\frac{\lambda}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 \vartheta \left(1 + \frac{6\varkappa_1 \varkappa_2}{\varkappa_1 + \varkappa_2}\right),$$

und man kann nun aus den Abweichungen des Wiedemann-Franzschen Gesetzes das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten der Teilchengattungen bestimmen.

Ähnlich wie bei Riecke ergibt sich auch bei Drude, daß der Strom in einem ungleich erwärmten Metalle eine elektromotorische Gegenkraft überwinden muß, und daß außerdem durch Mitführung der Wärmeinhalt jedes Volumenelementes geändert wird. Für den Thomsoneffekt σ erhält Drude die Beziehung

$$\sigma = -\frac{\alpha}{e}\left\{\frac{4}{3}\vartheta \frac{\partial \log N_1}{\partial \vartheta} + \frac{\varkappa_1 - \varkappa_2\left(1 + \frac{4}{3}\varphi\right)}{\varkappa_1 + \varkappa_2}\right\}$$

oder auch anders

$$\sigma = -\frac{\alpha}{e}\, d\vartheta \left\{\frac{X}{\frac{\partial \vartheta}{\partial x}} + \frac{\alpha}{e}\frac{\varkappa_1 - \varkappa_2}{\varkappa_1 + \varkappa_2}\right\},$$

wobei X die Thermokraft in einem ungleich erwärmten einzelnen Metalle ist, nämlich

$$X = \frac{4}{3}\frac{\alpha}{e}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\left\{\vartheta \frac{\partial \log \mathfrak{N}_1}{\partial \vartheta} - \frac{\varkappa_2 \varphi(\vartheta)}{\varkappa_1 + \varkappa_2}\right\}.$$

Man müßte also, um die Theorie prüfen zu können, diese Thermokraft, den Thomsoneffekt und auch $\frac{\lambda}{\varkappa}$ in einem Metalle beobachten. Über die Größe solcher Thermokräfte liegen bisher keine mit Sicherheit festgestellten Ergebnisse vor, ihre ungefähre Größe könnte man aus σ und $\frac{\lambda}{\varkappa}$ berechnen, doch will ich darauf nicht eingehen. Es läßt eine solche Rechnung auch kaum die Größenordnung erkennen.

Aus dem Diffusionsbestreben der beiden Kerngattungen ergibt sich eine Möglichkeit, die Kontaktpotentialdifferenz darzustellen, sie wird:

$$V_a - V_b = \frac{4}{3}\frac{\alpha\vartheta}{e}\log\frac{(\mathfrak{N}_1)_b}{(\mathfrak{N}_1)_a}.$$

Die thermoelektrische Potentialdifferenz zweier Metalle läßt sich unter der Annahme nur zweier Teilchengattungen durch Zusammen-

fassung von vier Ausdrücken darstellen, von denen je zwei den Thermokräften in den einzelnen Metallen und den Kräften an den Berührungsstellen entsprechen. Für nicht zu große Temperaturdifferenzen lassen sich die komplizierten Gleichungen zusammenfassen in die einfache Beziehung

$$dV = m\,d\vartheta + \frac{d\vartheta^2}{2}n,$$

wobei in m und n die Abhängigkeiten von Teilchenzahl und Leitfähigkeit stecken. Auffallend ist an der Gleichung, daß sie nicht die Form der Avenariusschen hat, wo ja im zweiten Gliede nicht mit dem Quadrat der Temperaturdifferenz, sondern mit der Differenz der Temperaturquadrate multipliziert wird.

Für das Thermoelement Konstantan-Blei habe ich berechnet

$$m = 0{,}0258 \cdot 19^{-3}, \quad n = 0{,}656 \cdot 10^{-7},$$

und gebe nun in der folgenden Tabelle eine Übersicht, wie die so berechneten Zahlen mit den gemessenen und den aus der Avenariusschen Gleichung bestimmten Werten übereinstimmen:

Tabelle 8.

Temperatur	300	400	500	600	700	
gemessen . . .	0,19	3,37	7,20	11,32	15,82	
berechnet nach Drude . . .	0,182	3,14	7,07	10,91	15,85	$\cdot 10^{-3}$ Volt
berechnet nach Avenarius .	0,19	3,21	6,27	11,02	15,82	

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung in beiden Fällen ungefähr die gleiche, die nach Drude berechneten Werte schließen sich in der Mitte dieses 400 Grad betragenden Temperaturintervalles eher noch besser den Erfahrungsergebnissen an.

Nach der Thomsonschen Theorie folgt

$$\sigma_1 - \sigma^2 = -\vartheta \frac{d^2 V}{d\vartheta^2},$$

nach Drude aber

$$\sigma_1 - \sigma_2 = -\vartheta \frac{d^2 V}{d\vartheta^2} - \left(2 + \frac{4}{3}\right) \varphi(ab) \frac{\alpha}{e},$$

wobei (ab) eine Funktion von $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ ist. Einem Vergleiche ist diese Beziehung schwer zugänglich. Drude rechnet den Faktor $\left(2 + \frac{4}{3}\right)\varphi(ab)$ aus. Seine Zahlen sind von verschiedenem Material hergenommen [1])

1) Drude, l. c. S. 598.

und es wird beispielsweise für Blei die Zahl 0,009 gefunden. Ich würde bei Blei für 300 Grad abs. Temperatur, wenn ich den Wert für $\sigma_1 - \sigma_2$ aus Tabelle 1 entnehme, für n den oben angegebenen Wert einsetze und für $\frac{\alpha}{e}$ denselben Wert nehme, den Drude bestimmt hat ($4{,}42 \cdot 10^{-7}$; in meinem Maßsystem also $4{,}42 \cdot 10^{-4}$), die Gleichung erhalten:

$$-20{,}09 \cdot 10^{-6} = -0{,}656 \cdot 10^{-7} \cdot 300 - 4{,}42 \cdot 10^{-4} \cdot x.$$

Daraus aber folgt ebenfalls der Wert 0,009. Drude schließt daraus, daß (ab) jedenfalls eine sehr kleine Zahl ist; immerhin folgt, daß das zweite Glied in der obigen Gleichung für den Thomsoneffekt auch die Größenordnung 10^{-6} hat und wohl nicht vernachlässigt werden darf.

Schließlich folgt noch nach der Drudeschen Theorie die Größe des Peltiereffektes zu

$$\pi = \frac{4}{3}\frac{\alpha}{e}\vartheta \log \frac{(\mathfrak{N})_b}{(\mathfrak{N})_a} = \vartheta \left\{ -m + \frac{4}{3}\varphi \frac{\alpha}{e}(ab) \right\}.$$

Er zeigt, daß auch hier wieder die Thomsonsche Gleichung (1) nur dann erfüllt ist, wenn (ab) vernachlässigt werden kann. Auch aus dieser Beziehung kann man $\frac{4}{3}\varphi(ab)$ bestimmen und mit den aus dem Thomsoneffekt gewonnenen Werten kombinieren, so daß daraus die Größe von φ folgt. φ soll nach Drudes Voraussetzung eine universelle Konstante sein; das aber wird nicht erfüllt.

Die Elektronentheorie von H. A. Lorentz weicht in ihrem Aufbaue einigermaßen von den beiden bisher dargestellten Theorien ab und zeigt im ganzen eine etwas exaktere Durchführung. Lorentz nimmt an, daß das Metall nur eine einzige Art von freibeweglichen Teilchen, man kann sie hier mit Berechtigung Elektronen nennen, enthält, die alle gleiche Masse und gleiche Ladung haben. Die mittlere kinetische Energie eines Elektrons setzt er ähnlich wie Drude gleich der eines Gasmoleküls, also $= \alpha\vartheta$. Lorentz nimmt weiter wie Riecke an, daß bei der Betrachtung der Vorgänge nur die Stöße der Elektronen gegen die Metallatome ins Gewicht fallen, und zwar soll das in solchem Maße der Fall sein, daß dagegen die Stöße der Elektronen untereinander gar nicht in Betracht kommen. Er schließt die Stöße der Elektronen gegeneinander zunächst deshalb aus, weil diese für das Wärmeleitvermögen, nicht aber für das Elektrizitätsleitvermögen

in Betracht kommen, dadurch dann aber das konstante Verhältnis der beiden gestört würde. Auf die Verteilung der Geschwindigkeiten und der freien Weglängen unter den einzelnen Elektronen wird das Maxwellsche Verteilungsgesetz angewendet und so gegenüber der Drudeschen Theorie eine größere Exaktheit erlangt. Natürlich ist auch bei Lorentz die Anzahl der freien Elektronen eine Funktion der Temperatur. Wie Lorentz seine Theorie rechnerisch durchführt, darzustellen, würde hier zu weit führen. Ich möchte nur auf seine Ergebnisse eingehen, soweit sie hier in Betracht kommen. Für die thermoelektromotorische Kraft findet Lorentz [1]) durch entsprechende Anwendung seiner Formeln über die Verteilung der Geschwindigkeiten und freien Weglängen die Beziehung:

$$V_2 - V_1 = \frac{2}{3} \frac{\alpha}{e} \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \log \frac{N_b}{N_a} \, d\vartheta .$$

Dabei bedeuten N_b und N_a die Elektronenzahlen in den beiden Metallen. Für einen Grad Temperaturdifferenz ist dann die Thermokraft gleich

$$(V_2 - V_1)_{1^\circ} = \frac{2\alpha}{3e} \log \frac{N_b}{N_a}$$

oder

$$\log \frac{N_b}{N_a} = \frac{3e}{2\alpha} (V_2 - V_1)_{1^\circ} .$$

Nun läßt sich aus dem elektrochemischen Äquivalent des Wasserstoffes für $\frac{\alpha}{e}$ berechnen $1{,}31 \cdot 10^{-4}$. (Aus den Angaben von Jäger und Diesselhorst [2]) und aus dem Planckschen [3]) Werte für das Elementarquantum berechnete ich nach der Drudeschen Formel für $\frac{\lambda}{x}$ für $\frac{\alpha}{e}$ den Wert $1{,}33 \cdot 10^{-4}$.) Daraus kann man nun weiter das Verhältnis der Elektronenzahlen in den einzelnen Metallen bestimmen. $\frac{e}{\alpha}$ wird $0{,}764 \cdot 10^{+4}$, $\frac{3e}{2\alpha} = 1{,}145 \cdot 10^{+4}$. Ich möchte einige Beispiele geben:

1) H. A. Lorentz, Arch. Néerl. (2) **10**, 336, 1905.
2) Jäger und Diesselhorst, l. c.
3) Planck, Ann. d. Phys. **4**, 564, 1901.

Tabelle 9.

ϑ	$(V_2 - V_1)_1{}^0$	$\log \text{nat} \frac{N_b}{N_a}$	$\frac{N_b}{N_a}$
	Konstantan-Blei:		
300	$0{,}272 \cdot 10^{-4}$	0,3115	1,35
400	0,315	0,3605	1,43
500	0,348	0,3885	1,47
600	0,369	0,422	1,53
700	0,338	0,494	1,68
	Konstantan-Kadmium:		
300	0,371	0,426	1,53
400	0,412	0,472	1,59
500	0,444	0,509	1,66
600	0,474	0,543	1,72
700	0,558	0,640	1,89

Konstantan-Eisen. Von 300—700 Grad ist da die Thermokraft pro Grad durchwegs gleich $0{,}54 \cdot 10^4$, daher $\log \frac{N_b}{N_a}$ 0,618 und $\frac{N_b}{N_a}$ gleich 1,85. In der Figur habe ich die Abhängigkeit dieses Verhältnisses von der Temperatur durch Kurven veranschaulicht.

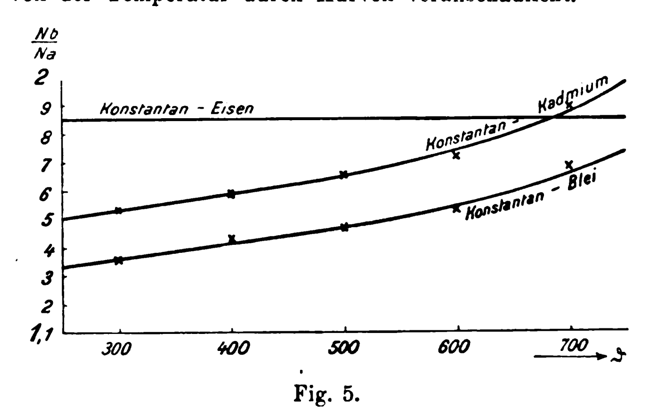


Fig. 5.

Die in der zweiten Vertikalreihe befindlichen Zahlen sind nicht aus theoretischen Formeln berechnet, sondern entsprechen den Versuchsergebnissen. Lorentz[1]) hat für Wismut-Antimon bei 291 Grad die Zahl 3,7 berechnet; die Thermokraft Wismut-Antimon ist etwa zweimal so groß als die Thermokraft Eisenkonstantan.

Lorentz berechnet dann weiter die in einem Thermokreise vor

1) Lorentz, l. c. S. 359.

sich gehenden Wärmewirkungen. Für den Peltiereffekt ergibt sich

$$\pi = \frac{2\alpha}{3e} \vartheta \log \frac{N_b}{N_a},$$

also abermals eine Übereinstimmung mit der Thomsonschen Gleichung

$$\pi = \vartheta \frac{dV}{d\vartheta}.$$

Für den Thomsoneffekt ergibt sich die Beziehung

$$\sigma = -\frac{2\alpha\vartheta}{3e} \frac{d \log A}{d\vartheta}.$$

Dabei ist A eine lineare Funktion von N. Durch leichte Umrechnung ergibt sich, daß auch diese Gleichung wieder mit der Thomsonschen $\sigma = -\vartheta \frac{d^2 V}{d\vartheta^2}$ übereinstimmt. Aus dieser Gleichung folgt übrigens

$$-\frac{d \log A}{d\vartheta} = \frac{\sigma}{\frac{2\alpha}{3e}\vartheta} = \frac{3e}{2\alpha} \frac{\sigma}{\vartheta} = 1{,}145 \cdot 10^4 \frac{\sigma}{\vartheta},$$

das heißt, man kann daraus, wenn man die Abhängigkeit des Thomsoneffektes von der Temperatur kennt, berechnen, wie die Elektronenzahl mit der Temperatur in einzelnen Metallen variiert. Die Thomsoneffekte sind ja in Tabelle 1 gegeben. Für Konstantan ist der Effekt bei 300 Grad gleich $-19{,}96 \cdot 10^{-6}$. (Hier kommt bloß der absolute Wert in Betracht.) Daraus $\frac{d \log A}{d\vartheta}$ gleich $7{,}6257 \cdot 10^{-4}$. Bei 400 Grad ist der Effekt $20{,}5 \cdot 10^{-6}$, woraus $-\frac{d \log A}{d\vartheta}$ gleich $5{,}8395 \cdot 10^{-4}$. Nehme ich aus diesen beiden Zahlen den Mittelwert $6{,}2226 \cdot 10^{-4}$ und multipliziere ihn mit der Temperaturdifferenz 100, so erhalte ich für $\log \frac{A_{400}}{A_{300}}$ 0,062226. Der Numerus dazu — es sind natürliche Logarithmen — ist 1,0537. Mit anderen Worten: die Elektronenzahl nimmt in Konstantan bei Erwärmung von 300 auf 400 Grad abs. Temperatur um 5 Proz. zu, denn A ist ja eine lineare Funktion von N, folglich wächst N im selben Maße wie A. In analoger Weise ergibt sich bei der Temperaturerhöhung von 600 auf 700 Grad im Konstantan ein Zuwachs um 3 Proz. — Im Blei ergeben sich die entsprechenden Werte viel kleiner. Da wächst bei einer Erwärmung von 300 auf 400 Grad die Elektronenzahl erst um 0,1 Proz.; bei einer Erwärmung von 600 auf 700 Grad um 0,2 Proz. Eine damit vergleichbare Berechnung anderer Autoren ist mir leider nicht bekannt.

Lorentz hat dann weiter die Theorie unter der Annahme zweier Elektronengattungen, positiver und negativer, behandelt. Alle Elektronen sollen auch in verschiedenen Metallen stets die gleiche Ladung haben. Da aber dann an verschiedenen Stellen, wo Inhomogenität des Metalles auftritt oder wo sich die Temperatur ändert, die Elektronenzahl beider Gattungen sich ändern wird, so wird es vorkommen, daß sich „neutrale Elektrizität“ anhäuft. Er setzt deshalb voraus, daß alle beobachtbaren Wirkungen stationär sind und nimmt an, daß ein Volumenelement immer die gleiche Anzahl von freien Elektronen enthalten soll. Das ist auf zweierlei Weise möglich. Die Metallatome können jedes eintretende Elektron binden, jedes austretende durch Freilassen eines gebundenen ersetzen, oder es kann immer eine solche Vereinigung von positiven und negativen Teilchen stattfinden, daß die Gesamtzahl im Volumenelemente konstant bleibt. Notwendigerweise müssen neue Funktionen eingeführt werden, die die Formeln sehr komplizieren, ohne daß sich hier in Betracht kommende neue Beziehungen ergeben. Lorentz selbst sagt am angegebenen Orte, daß es wohl besser sein dürfte, jene Erscheinungen, die sich der Annahme einer einzigen Elektronenart nicht fügen wollen (Halleffekt), genauen Untersuchungen zu unterwerfen, als die so komplizierten Beziehungen durchzuführen.

Die erste Lorentzsche Elektronentheorie hat durch P. Gruner[1]) eine Weiterführung erfahren. Er sucht mit einer Elektronenart auszukommen, macht aber die Annahme, daß positive und neutrale Moleküle vorkommen sollen, von denen die ersten die Elektronen binden können, die zweiten durch Stoß ionisiert werden können. Sind u_a und u_b Funktionen des Quadrates der Grenzgeschwindigkeit, das heißt also jener Geschwindigkeit, bei der Stoßionisation eintreten kann, so erhält er die Formeln:

$$V_2 - V_1 = \frac{2\alpha}{3e}\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}\left(\log\frac{N_b}{N_a} + U_b - U_a\right)d\vartheta,$$

$$\pi_{ab} = \frac{2\alpha}{3e}\,\vartheta\left(\log\frac{N_a}{N_b} + U_a - U_b\right),$$

$$\sigma = -\frac{2\alpha}{3e}\,\vartheta\left(\frac{d\log A - U}{d\vartheta}\right).$$

Die Formeln sind von den Lorentzschen nur durch die Glieder mit U unterschieden; für den Vergleich zwischen Experiment und Theorie kommen sie hier kaum in Betracht, da U der Messung nicht

1) P. Gruner, Verh. d. D. Phys. Gesellsch. **10**, 509, 1908; Phys. Zeitschr. **10**, 48, 1909.

zugänglich ist, und man nur die Differenzen der einzelnen U errechnen könnte.

An der Entwicklung der Elektronentheorien in Metallen ist auch J. J. Thomson[1]) beteiligt. Auf seine in der Korpuskulartheorie abgeleiteten Gleichungen

$$\pi_{ab} = \frac{2\alpha}{2e} \vartheta \log \frac{N_a}{N_b},$$

$$\sigma = + \frac{2\alpha}{3c} \vartheta \frac{d \log N \cdot \vartheta^{-3/2}}{d\vartheta}$$

brauche ich hier nicht einzugehen, denn sie sind im wesentlichen mit den Lorentzschen identisch. (A ist nach Lorentz abhängig von N und der Wurzel aus einer Temperaturfunktion.) Diese Theorie bietet für den hier durchgeführten Vergleich nichts Neues.

Damit möchte ich meine Erwägungen schließen. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist jedenfalls keine sehr gute und die Unterschiede scheinen durchwegs größer zu sein als die Fehlergrenzen der Beobachtungsgrößen. Zu genaueren Entscheidungen wird man jedenfalls erst kommen können, wenn das Beobachtungsmaterial in viel größerem Umfange vorliegen wird. Genauere Entscheidungen werden auch möglich sein, wenn es gelingt, Peltier- und Thomsoneffekte nach Meßmethoden zu bestimmen, die mit der bisher ausschließlich angewendeten kalorimetrischen Form nichts mehr zu tun haben.

Die Beziehung $\vartheta \cdot \frac{dV}{d\vartheta} = \pi$ scheint von allen den Zusammenhängen, die die Theorien zwischen den einzelnen thermoelektrischen Effekten fordern, noch am besten erfüllt zu sein. Die Abweichungen erreichen nicht die Größe, die nach der umfassendsten der thermodynamischen Theorien, nach der Theorie von Boltzmann, erwartet werden darf.

Gleichungen von der Form, wie sie Avenarius gegeben hat, vermögen zwar mit ziemlich guter Annäherung die Abhängigkeit der Thermokräfte von der Temperatur darzustellen, doch wird man nicht erwarten dürfen, aus den dabei sich ergebenden Konstanten über Thomson- und Peltiereffekte genauen Aufschluß zu erhalten.

Die Elektronentheorien geben für die in Betracht kommenden Größen keine wesentlichen neuen Beziehungen. Es liegt dabei die Sache eher umgekehrt, die Versuchsergebnisse sind ein Prüfstein für die Theorien und lassen zeigen, zu welchen Konsequenzen man mit den

1) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie der Materie, S. 47 ff., 1908.

jeweiligen Annahmen über die Zahl und Verteilung der Elektronengattungen kommt.

Gießen, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 21. Februar 1911.)

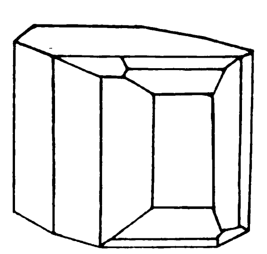
Berichte.

Über molekulare Asymmetrie.

Von **Peter Lipp.**

Mit 7 Figuren im Text.

Veranlaßt durch eine Notiz von Mitscherlich über die Natrium-Ammoniumdoppelsalze der Traubensäure und der Weinsäure nahm Pasteur um die Mitte des vorigen Jahrhunderts die kristallographische Untersuchung dieser beiden Salze wieder auf und machte dabei eine Entdeckung, die von fundamentaler Bedeutung werden sollte [1]). Das aus wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Doppel-



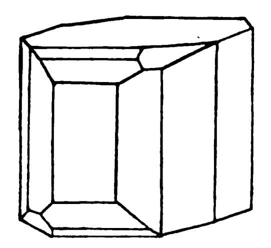


Fig. 1.

salz der Traubensäure (= razemischen Weinsäure) bestand nämlich nicht aus einheitlichen Kristallen, sondern zu gleichen Teilen aus zwei Formen, die zwar dieselben Flächen und Winkel des rhombischen Systems aufwiesen, aber infolge von Links- und Rechtshemiedrie asymmetrisch waren und deshalb nicht miteinander zur Deckung gebracht werden konnten (Fig. 1).

1) L. Pasteur, Recherches sur la dissymmétrie moléculaire des produits organiques naturels. Paris 1861. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 28.

Am überraschendsten aber war die Tatsache, daß wäßrige Lösungen der linkshemiedrischen Kristalle, die von der enantiomorphen Form durch mechanisches Auslesen leicht getrennt werden konnten, einen polarisierten Lichtstrahl nach links drehten, Lösungen der rechtshemiedrischen aber nach rechts. Die aus den enantiomorphen Doppelsalzen gewonnenen freien Säuren erwiesen sich als die optisch isomeren *d*- und *l*-Weinsäuren. Damit hatte Pasteur den von ihm schon längst vermuteten Zusammenhang zwischen Kristallform und optischer Aktivität bei organischen Verbindungen aufgefunden.

Die Anregung dazu gab das Studium der hochinteressanten physikalischen Eigenschaften des Quarzes, der mit den enantiomorphen

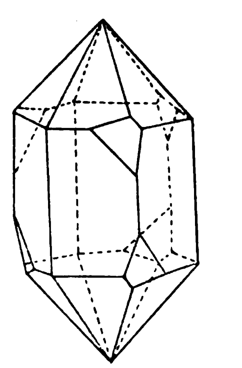
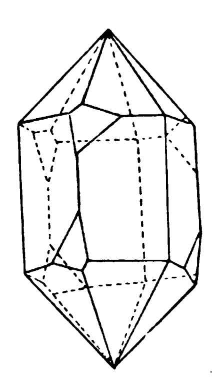



Fig. 2.

Natrium-Ammoniumsalzen der *l*- und *d*-Weinsäure weitgehende Analogien zeigt. Die Quarzkristalle gehören bekanntlich dem hexagonalen System an und zeigen oft die für die trapezoedrische Tetartoedrie charakteristischen rechten und linken Trapezoeder. Diese Formen sind asymmetrisch und bilden zueinander Spiegelbilder (Fig. 2).

Biot hatte nun die wichtige Beobachtung gemacht, daß einige Quarzkristalle die Ebene des linear polarisierten Lichtstrahles nach rechts, andere hingegen nach links drehen. John Herschell hatte die physikalischen Beobachtungen Biots mit den kristallographischen Eigentümlichkeiten des Quarzes in Beziehung gebracht und der Versuch hatte seinen Gedanken bestätigt, wonach Quarzkristalle, welche das Rechtstrapezoeder aufweisen, polarisiertes Licht rechts drehen, Linkskristalle aber links. Soweit die Analogie mit den Natrium-Ammoniumsalzen der *d*- und *l*-Weinsäure. Zwischen beiden Erscheinungen besteht aber doch ein prinzipieller Unterschied. Der Quarz besitzt das be-

schriebene merkwürdige Verhalten zum polarisierten Licht nur im kristallisierten Zustand; die Quarzplatte muß für diese optischen Untersuchungen obendrein noch senkrecht zur kristallographischen Hauptachse geschnitten sein. Geht der Quarz aus dem kristallisierten Zustand in den amorphen über, z. B. durch Schmelzen, so verliert er seine optische Aktivität. Die erwähnten Tartrate dagegen erweisen sich nur in Lösung als optisch aktiv. Dies ist ein klarer Beweis dafür, daß in dem einen Fall die Anordnung der Kristallelemente zur asymmetrischen Form, im andern Fall aber die Einzelmoleküle[1]) selbst schuld tragen an dem merkwürdigen optischen Verhalten.

Ähnlich nun, wie Herschell vom asymmetrischen Kristallbau auf die Aktivität des Quarzes schloß, so übertrug Pasteur den Begriff der Asymmetrie auf die Moleküle selbst und stellte den Satz auf: Alle jene organischen Verbindungen, deren Moleküle so gebaut sind, daß sich ihr Spiegelbild mit dem Urbild auf keine Weise zur Deckung bringen läßt (wie rechte und linke Hand oder rechts- und linksgängige Schraube), müssen in optisch aktiven Formen auftreten können. Trotz der von Pasteur mit so merkwürdig klarem Blick durchschauten Verhältnisse dauerte es noch Jahre, bis die ganze weittragende Bedeutung seiner Entdeckungen erkannt wurde.

Im Jahre 1874 lieferten J. H. van't Hoff[2]) und kurz darauf und unabhängig von ihm Le Bel[3]) den Nachweis, daß das Auftreten von optischer Aktivität in einem bestimmten Zusammenhang mit der chemischen Struktur der Kohlenstoffverbindungen steht. Molekulare Asymmetrie und Aktivität tritt nach ihnen immer dann auf, wenn das Molekül ein „asymmetrisches Kohlenstoffatom" enthält. Als asymme-

1) Daß es bei gelösten organischen Substanzen tatsächlich die Moleküle selbst sind, welche die optische Aktivität verursachen und nicht etwa Molekülaggregate, wie wir sie in flüssigen Körpern und konzentrierten Lösungen fester Substanzen annehmen müssen, haben Biot (Mémoires de l'Académie 2, S. 114) und besonders Gernez (Ann. scient. de l'École norm. sup. I, 1) bewiesen. Nach ihnen drehen aktive Substanzen nicht nur in flüssiger, sondern auch in Dampfform. Bemerkenswert ist, daß das Rotationsvermögen beim Übergang vom flüssigen in den dampfförmigen Aggregatzustand keine sprungweise Änderung erleidet, sondern lediglich die der erhöhten Temperatur entsprechende Abnahme zeigt. Für die oben aufgestellte Behauptung spricht auch die Tatsache, daß im allgemeinen der numerische Wert der sp. Drehung mit zunehmender Verdünnung einer Lösung steigt.

2) Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte struktuurformules in de ruimte. Utrecht 1874.

3) Bulletin d. l. société chimique de Paris [2] 22, 337 (IX. 1874).

trisch wird ein Kohlenstoffatom dann bezeichnet, wenn seine vier Valenzen durch vier verschiedene Atome oder Atomgruppen gesättigt sind. van'tHoff wie Le Bel stehen jedoch beide auf dem von Pasteur inaugurierten Standpunkt, daß jede Asymmetrie des Moleküls, welche Enantiomorphie hervorruft, zu optischer Aktivität Veranlassung geben werde. Begreiflicherweise traten in allen stereochemischen Erörterungen von den theoretisch zu erwartenden aktiven Verbindungen diejenigen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom in den Vordergrund, weil bis in die letzte Zeit nur von dieser Klasse optisch aktive Glieder wirklich dargestellt worden waren. So kommt es auch, daß die van'tHoffschen Anschauungen in vielen Lehrbüchern unrichtig wiedergegeben wurden, insofern als nur die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom Aufnahme fand, während das Pasteursche Prinzip verschwiegen wurde.

Mit dem Anwachsen des experimentellen Materials stellte es sich nun heraus, daß der Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom manche Schwächen anhaften. Um dies klarzulegen, muß ich auf einige praktische Fälle näher eingehen.

In der Trioxyglutarsäure

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad H \quad\; H \quad\; H \\ HOOC - C - C - C - COOH \\ \quad\quad\quad OH \; OH \; OH \end{array}$$

sind zwei Kohlenstoffatome vorhanden, die asymmetrisch sind, und das mittlere, welches außer mit H und OH mit zwei strukturgleichen Atomgruppen verbunden und deshalb nach der oben gegebenen Definition nicht asymmetrisch ist. E. Fischer[1]) und P. Rabe[2]) vertreten nun aber die Anschauung, daß auch dieses Kohlenstoffatom asymmetrisch werden kann, wenn die beiden asymmetrischen Gruppen

$$-CH(OH)(COOH)$$

in ihrem Drehvermögen einander entgegengesetzt sind. E. Mohr hat in einer wertvollen Arbeit: Zur Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms[3]), die viel zu wenig Beachtung fand, darauf hingewiesen, daß eine derartige Interpretation des van'tHoffschen Satzes im Widerspruch mit dem Pasteurschen Prinzip steht. Man kann sich davon leicht an folgenden, räumlich zu denkenden Modellen überzeugen. Fig. 3 stellt das Molekül einer inaktiven, nicht spaltbaren Trioxyglutarsäure dar, bei welcher die Konfiguration der zwei Substituenten

1) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1839, 1891.
2) Annalen d. Chemie **313**, 160, 1900.
3) Journ. f. prakt. Chem. **68**, 369, 1903.

$\begin{matrix} OH \\ -\dot{C}\cdot COOH \\ \dot{H} \end{matrix}$ nicht kongruent, sondern spiegelbildlich gleich ist (in der Figur daher mit d und l = rechts und links drehend bezeichnet). Die durch das mittlere Kohlenstoffatom gelegte Ebene E ist eine Symmetrieebene des Moleküls; also ist hier das mittlere Kohlenstoffatom wirklich symmetrisch. In Fig. 4 dagegen, dem Modell einer optisch aktiven Trioxy-

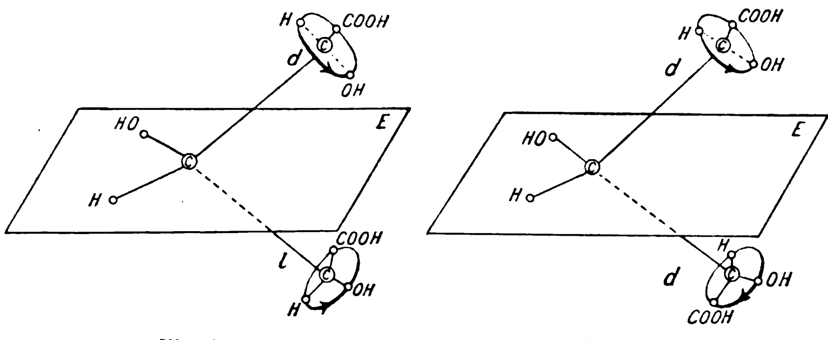
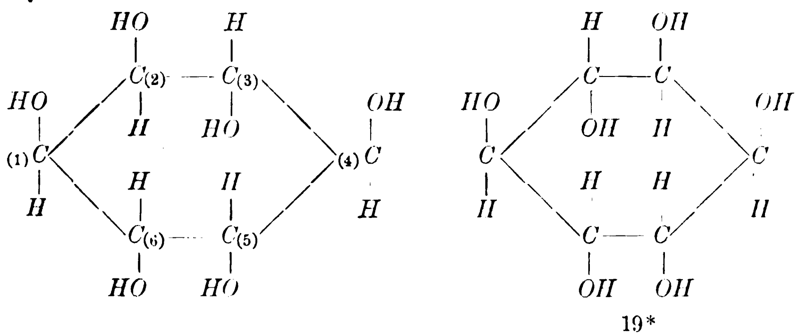


Fig. 3. Fig. 4.

glutarsäure stellt die Ebene E keine Symmetrieebene des Moleküls mehr dar, da die über und unter ihr liegenden Gruppen kongruent, aber nicht spiegelbildlich gleich sind. Bei konsequenter Durchführung der von E. **Fischer** und P. **Rabe** vertretenen Anschauung müßte man also ein Kohlenstoffatom, durch das man eine Symmetrieebene legen kann, als asymmetrisch bezeichnen und umgekehrt.

Das zweite Beispiel, das ich hier anführen möchte, steht in gewissem Sinne im Gegensatz zu dem vorhergehenden. Der Inosit, $C_6H_6(OH)_6$, tritt in zwei optisch aktiven Formen auf, obwohl man aus seiner Konstitutionsformel nicht ohne weiteres das Vorhandensein asymmetrischer Kohlenstoffatome ersehen kann:



Deshalb wird er auch manchmal als Beispiel angeführt für Verbindungen, die kein asymmetrisches Atom besitzen, aber doch optisch aktiv sind. Dem ist aber nicht so. Das Kohlenstoffatom (1) ist nämlich verschieden gebunden in bezug auf die beiden Systeme:

$$\begin{array}{ccc} OH & & H \\ | & & | \\ -C_{(2)} & - & C_{(3)}- \\ | & & | \\ H & & OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} H & & H \\ | & & | \\ -C_{(6)} & - & C_{(5)}- \\ | & & | \\ OH & & OH \end{array}$$

Obgleich diese beiden Gruppen sich hinsichtlich ihrer Konfiguration unterscheiden, stehen sie nicht in enantiomorpher Beziehung zueinander. Das Kohlenstoffatom (1), das an diese beiden Gruppen von verschiedener und nicht enantiomorpher Konfiguration gebunden ist und außerdem an zwei andere, nämlich an H und OH, ist also direkt mit vier verschiedenen Gruppen verknüpft und daher asymmetrisch. Auf entsprechende Weise kann man sich davon überzeugen, daß im Inositmolekül die anderen 5 Kohlenstoffatome gleichfalls asymmetrisch sind.

Die beiden angeführten Beispiele zeigen, wie schwierig es manchmal ist, besonders bei komplizierteren, zyklischen Verbindungen, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom als solches zu erkennen und festzustellen, wie weit die Konfiguration stofflich und konstitutionell gleicher Substituenten die Symmetrieverhältnisse eines Kohlenstoffatoms beeinflußt. „Jedenfalls geht man sicher, wenn bei einem derartigen Zweifel über Identität oder Antipodencharakter auf das Modell zurückgegriffen wird; dessen Identität oder Nichtidentität mit dem Spiegelbild entscheidet sofort“ [1]).

Was ferner die Feststellung der zu erwartenden Anzahl von optischen Isomeren anlangt, so gestattet die van'tHoff-Le Belsche Theorie auch nicht immer, eine sichere Entscheidung zu treffen. Beträgt die Anzahl der vorhandenen, konstitutionell nicht gleichartigen, asymmetrischen Kohlenstoffatome n, so können von der betreffenden Verbindung 2^n optisch aktive Formen auftreten. Im Kampfermolekül sind nun zwei Kohlenstoffatome asymmetrisch, die Richtigkeit der von J. Bredt aufgestellten und begründeten Formel vorausgesetzt. Der Kampfer müßte also in vier optisch aktiven Modifikationen existieren. In Wirklichkeit kennt man aber nur zwei, den Rechts- oder Japankampfer und den Links- oder Matrikariakampfer.

Bredt gab die Erklärung für diese Ausnahme von der Regel [2]).

---

1) van'tHoff, Die Lagerung der Atome im Raume. 3. Aufl., S. 22.

2) Naturforscherversammlung Aachen 1900.

Die beiden asymmetrischen Kohlenstoffe (1) und (4) sind Glieder eines Hexamethylenringes. Außerdem sind sie noch durch ein weiteres Kohlenstoffatom, die „Mesomethylenbrücke", verkettet, so daß dieselben an je drei Punkten untereinander in Verbindung stehen. Dadurch sind die Valenzrichtungen in einer Weise festgelegt, daß Isomeriemöglichkeiten, wie sie bei einfachen Ringsystemen bestehen, nicht auftreten

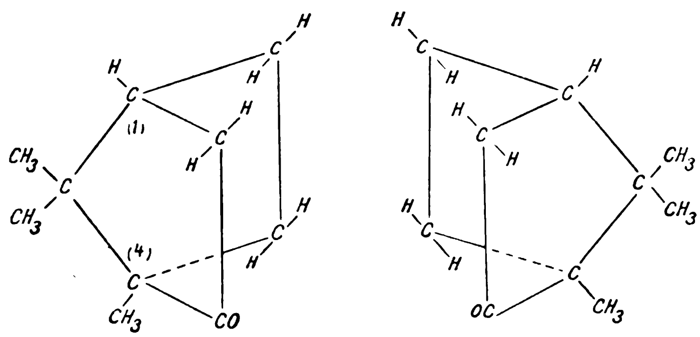


Fig. 5.

können. Wollte man aber die Regeln, welche z. B. für Hexamethylenderivate gelten, auch auf das Kampfermolekül anwenden — schon wegen der dabei auftretenden starken Spannungen ist dies nicht zulässig —, so könnte man theoretisch sogar noch eine größere Anzahl von optischen Isomeren konstruieren, als selbst die van'tHoffsche Theorie voraussieht [1]).

Andererseits sind nun aber Raumformeln organischer Verbindungen denkbar, die enantiomorphe Konfiguration besitzen, ohne ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zu enthalten. Von derartigen Substanzen ist zu erwarten, daß sie in optisch aktiven Formen auftreten können. Van'tHoff hat auf einen solchen theoretisch konstruierbaren Fall zuerst hingewiesen [2]). Bei solchen Derivaten des doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffs Allen $CH_2 = C = CH_2$ nämlich, in welchen die vier Wasserstoffatome durch vier voneinander verschiedene Radikale ersetzt sind und selbst schon in Verbindungen vom Typus

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C = C = C < \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$$

1) Näheres siehe J. Bredt, Studie über die räumliche Konfiguration des Kampfers und einiger seiner wichtigsten Derivate. Wüllner-Festschrift, Leipzig 1905, S. 91 u. A. Werner, Stereochemie, Jena 1904, S. 124.

2) l. c. S. 70.

sind enantiomorphe Formen zu erwarten, welche optisch aktiv sein müssen. Die Erklärung dafür gibt uns die Theorie von der tetraedrischen Valenzverteilung des Kohlenstoffs:

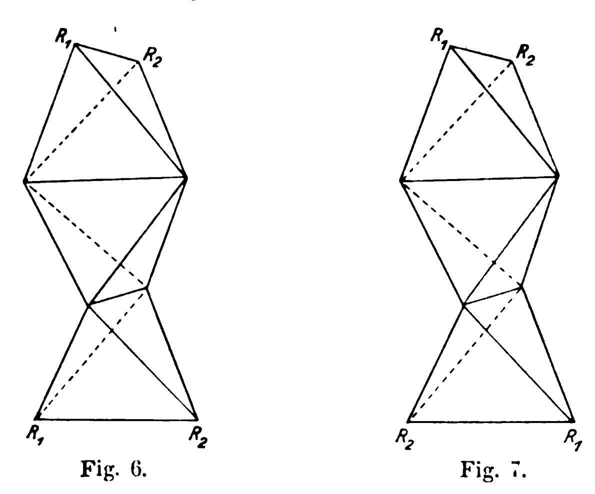


Fig. 6. Fig. 7.

Die Fig. 6 und 7 veranschaulichen die räumliche Konfiguration der erwähnten Allenderivate. Dadurch, daß zwei Doppelbindungen von dem mittleren Kohlenstoffatom ausgehen (in den Figuren durch die zusammenfallenden Tetraederkanten wiedergegeben), kommen die vier Substituenten R_1 und R_2 paarweise in zwei zueinander senkrechte Ebenen zu liegen. Außerdem sind sie in dieser Lage fixiert, da sich die drei doppelt gebundenen Kohlenstoffatome nicht mehr frei drehen können, wie dies bei einfach gebundenen der Fall ist. Das Molekül ist also als solches asymmetrisch und kann mit seinem Spiegelbild auf keine Weise zur Deckung gebracht werden.

Kohlenwasserstoffe der Allenreihe mit verschiedenen Substituenten sind nun schon ziemlich lange bekannt. Zur Prüfung der Isomeriefrage handelte es sich aber um die Gewinnung asymmetrischer Basen oder Säuren, da nur solche nach unseren bisherigen Erfahrungen sich in die optischen Antipoden spalten lassen. Dimroth und Feuchter[1]) beabsichtigten, Propionylphenylessigester durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid oder -bromid in α-Phenylchlor(bzw. -brom-)pentensäure überzuführen, die dann durch Abspaltung von Halogenwasserstoff in die Methylphenylallenkarbonsäure übergehen sollte, wie es folgende Formeln veranschaulichen:

1) Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 36, 2238, 1903.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ ROOC \end{matrix}\!>CH-CO-CH_2-CH_3 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ ROOC \end{matrix}\!>C{=}C\cdot Cl-CH_2-CH_3$$

$$\swarrow$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ ROOC \end{matrix}\!>C{=}C{=}C\!<\!\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix} \;.$$

Die gewünschte Säure konnte jedoch nicht erhalten werden, da die Chlorwasserstoffabspaltung in ganz anderer Richtung verlief.

Ohne an der Asymmetrie des Moleküls etwas zu ändern, können wir aber eine oder beide Doppelbindungen des Allens durch einen Ring von zwei oder mehr Methylengruppen ersetzen, worauf O. Aschan[1]) zum erstenmal aufmerksam machte. Die Darstellung eines wahren Allenderivates, die offenbar ziemliche Schwierigkeiten bereitet, ist also zur Lösung unseres Isomerieproblems gar nicht notwendig.

Versuche in der angedeuteten Richtung wurden in neuerer Zeit von Marckwald und Meth[2]) unternommen. Sie stellten sich zur Aufgabe, die 1-Methylzyklohexyliden-4-Essigsäure zu synthetisieren und in ihre optischen Antipoden zu spalten.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!>C_{(1)}\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!>C=C\!<\!\begin{matrix} H \\ COOH \end{matrix} \;. \quad \text{I.}$$

Wie aus der Formel (I) zu ersehen, ist in dieser Säure die eine Doppelbindung des Allens durch den Hexamethylenring ersetzt. Ebenso wie in Fig. 6 und 7 kommen auch hier die Substituenten H, CH_3 und H, $COOH$ in zwei zueinander gekreuzte Ebenen zu liegen. Dadurch wird das Molekül als solches asymmetrisch, ohne ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zu besitzen. Es gelang M. und M. auch, aus 1-Methylzyklohexanon-4 (II) die 1-Methylzyklohexanol-4-essigsäure (III) aufzubauen und aus dieser β-Oxysäure ein Molekül Wasser abzuspalten.

$$CH_3-CH\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!>CO \longrightarrow \quad \text{II.}$$

$$\longrightarrow CH_3-CH\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!>C\!<\!\begin{matrix} OH \\ CH_2-COOH \end{matrix} \;. \quad \text{III.}$$

Die neue ungesättigte Säure ließ sich mit Hilfe ihres Cinchoninsalzes in die optischen Antipoden zerlegen.

---

1) Berichte d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 3396, 1902.

2) Berichte d. Deutsch. chem. Ges. **39**, 1171, 1906.

Zur gleichen Zeit und in derselben Absicht unternahmen auch Perkin jun. und Pope[1]) die Synthese der Methylzyklohexylidenessigsäure auf einem anderen Wege. Sie gelangten dabei zu einer Verbindung, die nicht identisch war mit der von Marckwald und Meth beschriebenen, und sie nahmen daher an, daß die beiden deutschen Autoren die isomere Methyl-1-Δ^3-zyklohexen-4-essigsäure in Händen hatten von der Konstitution:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \!\!>\! \overset{*}{C} \!<\!\! \begin{matrix} CH_2-CH \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \!\!\geqslant\! C-CH_2-COOH,$$

daß also die Wasserabspaltung aus der Methylzyklohexanolessigsäure nicht zu einem Methenzyklohexan-, sondern zu einem Hexenderivat führte. Dieses besitzt, wie ohne weiteres ersichtlich, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (mit Stern bezeichnet); die Spaltung in die optischen Antipoden bietet somit kein neues theoretisches Interesse. Wie eine ganze Reihe von Experimentaluntersuchungen zeigte, hatten Perkin und Pope mit ihrer Behauptung tatsächlich recht. Aber erst, nachdem die Darstellungsmethode des Methenzyklohexanderivats durch Wallach vereinfacht war[2]), gelang es vor kurzem, die neue Säure mit Hilfe ihres Brucinsalzes in die optischen Komponenten zu zerlegen[3]). Damit war der erste Fall von optischer Aktivität bei einer Verbindung konstatiert, die eine enantiomorphe Molekularkonfiguration besitzt, ohne daß ihre Konstitutionsformel ein asymmetrisches Atom enthält.

Zum Schlusse muß ich jedoch noch einen Einwand erwähnen, der bereits von englischer Seite gegen die Ausführungen von Perkin, Pope und Wallach kurz nach ihrer Veröffentlichung gemacht wurde[4]): Handelt es sich darum, festzustellen, ob ein Ringkohlenstoffatom in einer zyklischen Verbindung asymmetrisch ist oder nicht, so muß natürlich der ganze Ring mit den eventuell daransitzenden Seitenketten berücksichtigt werden. Geht man also in der Methylzyklohexylidenessigsäure (Formel I) von Kohlenstoffatom (1) aus nach beiden Richtungen um den Hexamethylenring herum, Gesicht immer der Ringmitte zugewendet, so gelangt man das eine Mal zuerst in die Nähe des Wasser-

1) Journ. of the chemical Society. Proceedings **22**, 107, 1906; Journ. of the chemical Society. Transactions **93**, 1075, 1908.

2) Annal. d. Chem. **365**, 266, 1909.

3) Perkin, Pope, Wallach, Journ. of the chemical Society **95**, 1789 (XI. 1909) u. Ann. d. Chem. **371**, 180, 1910.

4) A. E. Everest, Chemical News **100**, 295 (7. XII. 1909).

stoffs, das andere Mal zuerst in die Nähe des Karboxyls des Essigsäurerestes. Die beiden Ringhälften sind folglich nicht als vollständig gleichwertig zu betrachten und damit Kohlenstoffatom (1) auch nicht als symmetrisch. Dieser Einwand besteht jedoch nicht zu Recht. Wollte man nämlich die Betrachtungsweise von Everest konsequent durchführen, so müßte man auch die zwei Valenzen der Doppelbindung in Äthylenderivaten als ungleichwertig ansprechen (z. B. bei der Fumarsäure). Enantiomorphismus und optische Aktivität ist aber bei dieser Klasse von Verbindungen wegen der Lage der vier Substituenten in einer Ebene ausgeschlossen.

Diese neuen Untersuchungen über molekular asymmetrische Verbindungen haben also eine glänzende Bestätigung des Pasteurschen Prinzips gebracht. Trotzdem wird aber das asymmetrische Kohlenstoffatom bei der Prognose von optischer Isomerie bei einfacheren organischen Verbindungen auch künftig ein wertvolles Hilfsmittel bleiben.

Aachen, März 1911.

(Eingegangen 28. März 1911.)

Die Untersuchungen über die Kondensation von Dämpfen an Kernen (Bericht).

Von **Karl Przibram.**

Literaturverzeichnis[1]).

1871.

1. W. Thomson (Lord Kelvin), On the Equilibrium of Vapour at Curved Surfaces of Liquid. Phil. Mag. **42**, 448.

1872.

2. J. Tyndall, On the Action of Rays of high Refrangibility upon Gaseous Matter. Contrib. to Molecular Physics, S. 333.

1879.

3. F. Fitzgerald, On the Tension of Vapours near Curved Surfaces of their Liquids. Phil. Mag. 8, 382.

1) Die im Literaturverzeichnis von Gerdien (dieses Jahrb. **1**, 24) enthaltenen Arbeiten sind hier nicht nochmals angeführt. Im Text weist (G. B.) auf den Gerdienschen Bericht.

1881.

4. J. Aitken, Dust, Fogs and Clouds. Nature **23**, 384.
5. J. H. Poynting, Change of State. Phil. Mag. **12**, 32.

1886.

6. J. Stefan, Über die Beziehung zwischen den Theorien der Kapillarität und der Verdampfung. Wien. Ber. **94**, 4.
7. E. Warburg, Bemerkung über den Druck des gesättigten Dampfes. Wied. Ann. **28**, 394.

1888.

8. B. Galitzine, Über den Einfluß der Krümmung der Oberfläche einer Flüssigkeit auf die Spannkraft ihres gesättigten Dampfes. Wied. Ann. **35**, 200.
9. J. Kießling, Untersuchungen über Dämmerungserscheinungen. Voß' Verlag, Hamburg u. Leipzig.

1890.

10. S. Bidwell, The Electrification of a Steam-jet. Nature **41**, 213.
11. J. J. Thomson, Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemie. Deutsche Übersetzung, Leipzig.

1891.

12. J. Aitken, On the solid and liquid Particles in Clouds. Nature **44**, 279.

1892.

13. J. Aitken, On some Phenomena connected with Cloudy Condensation. Proc. Roy. Soc. **51**, 408.
14. J. Aitken, On the Number of Dust Particles in the Atmosphere. Nature **45**, 299.
15. J. Aitken, On some Phenomena connected with Cloudy Condensation. Nature **46**, 90.

1893.

16. S. Bidwell, The Cloudy Condensation of Steam. Nature **49**, 212.
17. Mascart, Optique **3**, 403.

1894.

18. J. Aitken, Cloudy Condensation of Steam. Nature **49**, 340.
19. C. Barus, The cloudy Condensation of Steam. Nature **49**, 363.
20. C. Barus, Coloured Cloudy Condensation, as depending on the Temperature and the Dust-contents of the Air. Phil. Mag. **38**, 19.
21. N. Schiller, Über die durch einen äußeren Druck verursachte isothermische Änderung der Spannkraft gesättigten Dampfes. Wied. Ann. **53**, 396.

1895.

22. A. Bock, Über die Dampfspannung an gekrümmten Flüssigkeitsoberflächen. Jahresber. d. Realschule Rothenburg o. T.

1896.

23. C. T. R. Wilson, The Effect of Röntgen's Rays on Cloudy Condensation. Proc. Roy. Soc. **59**, 338.

1897.

24. J. Aitken, On some Nuclei of cloudy Condensation. Nature **56**, 71.
25. C. T. R. Wilson, Condensation of Water Vapour in presence of Dust-free Air and other Gases. Proc. Roy. Soc. **61**, 240.
26. G. Melander, Sur la Condensation de la Vapeur d'Eau dans l'Atmosphère. Helsingfors.

1898.

27. H. A. Wilson, On the Influence of Dissolved Substances and of Electrification on the Reformation of Clouds. Phil. Mag. **45**, 454.

1899.

28. A Bock, Der blaue Dampfstrahl. Wied. Ann. **68**, 674.
29. C. T. R. Wilson, On the Comparative Efficiency as Condensation Nuclei of positive and negative charged Ions. Proc. Roy. Soc. **65**, 289.

1900.

30. H. Mache, Über Regenbildung. Wiener Ber. **109**, 793.
31. J. Townsend, The Diffusion of Ions. Phil. Trans. **193**, 129.
32. J. Zeleny, Velocity of the Ions produced in Gases by Röntgen-rays. Phil. Trans. **195**, 193.
33. C. Barus, The Transmission of the Emanation of Phosphorus through Air and other Media. Phil. Mag. **2**, 391.
34. C. Barus, Simmultaneous Volumetric and Electric Graduation of the Steam Tube. Phil. Mag. **2**, 477.
35. F. G. Donnan, Condensation of the Vapours of Organic Liquids in Presence of Dust-free Air. Phil. Mag. **3**, 305.
36. E. Rutherford, Dependence of the Current through Conducting Gases on the Direction of the Electric Field. Phil. Mag. **2**, 219.
37. C. T. R. Wilson, On the Ionisation of Atmospheric Air. Proc. Roy. Soc. **68**, 151.

1902.

38. C. Barus, The Flowerlike Distortion of the Coronas due to Graded Cloudy Condensation. Sill. Journ. **13**, 309.
39. C. Barus, Note on the Possibility of a colloidal State of Gases. Sill. Journ. **13**, 400.
40. C. Barus, On the Velocity and the Structure of the Nucleus. Sill. Journ. **14**, 225.
41. C. Barus, The Sizes of the Water Particles producing the Coronal and the Axial Colours of Cloudy Condensation. Phil. Mag. **4**, 24.
42. J. Nabl, Über die elektrostatischen Ladungen der Gase, die an der aktiven Elektrode des Wehnelt-Unterbrechers auftreten. Wiener Ber. **111**, 296.

1903.

43. C. Barus, Smiths Contr. Nr. 1373.
44. C. Barus, Ionization and Nucleation of the Phosphorus Emanation. Phys. Rev. **16**, 247.
45. C. Barus, Note on the Constants of Coronas. Sill. Journ. **16**, 325.

46. C. Barus, Nuclei and Ions. Nature **69**, 103.
47. C. Barus, Bemerkungen über die Schmidtsche Theorie der Phosphoremanation. Ann. d. Phys. **11**, 1142.
48. P. V. Bevan, The Combination of Hydrogen and Chlorine under the Influence of Light. Proc. Roy. Soc. **72**, 5; Phil. Trans. **202**, 71.
49. E. Bloch, Sur l'ionisation par le phosphore. C. R. **187**, 1040.
50. J. Campanile u. G. di Ciommo, Über das Kondensationsvermögen der durch X-Strahlen ionisierten Luft. Phys. Ztschr. **4**, 648.
51. N. R. Campbell, Some Experiments on the Electrical Discharge from a point to a plane. Phil. Mag. **6**, 618.
52. J. Elster u. H. Geitel, Über die Ionisierung der Luft bei der langsamen Oxydation des Phosphors. Phys. Ztschr. **4**, 457.
52a. E. Harms, Über die Emanation des Phosphors. Phys. Ztschr. **4**, 436.
53. G. Owen, On the Condensation Nuclei in Air and Hydrogen by heating a Platinum wire. Phil. Mag. **6**, 306.
54. G. C. Schmidt, Über die Emanation des Phosphors. Phys. Ztschr. **4**, 293.
55. A. Uhrig, Nachweis elektrischer Leitfähigkeit in Gasen für einige Fälle von bereits bekanntem Auftreten des Dampfstrahlphänomens. Diss. Marburg; Nat. Rund. **18**, 601.

1904.

56. C. Barus, On the Number of Nuclei produced by shaking different Liquids and allied Results. Sill. Journ. **17**, 81.
57. E. Bloch, Sur les gaz récemment préparés. C. R. **138**, 1599.
58. E. Bloch, Ionisation par le Phosphor. Journ. de Phys. **8**, 913.
59. H. Gerdien, Die Kondensation des Wasserdampfes an Ionen und ihre Bedeutung für die Physik der Atmosphäre. Jahrb. f. Rad. u. El. **1**, 24.
60. H. Rebenstorff, Ein einfacher Apparat zur Untersuchung der Nebelbildung und über Anordnung der Nebelkerne bei der elektrischen Spitzenentladung. Phys. Ztschr. **5**, 571.
61. C. T. R. Wilson, The Condensation Methode of Demonstrating the Ionisation of Air under Normal Conditions. Phil. Mag. **7**, 681.

1905.

62. A. A. Bacon, The Equilibrium Pressure of a Vapor at a Curved Surface. Phys. Rev. **20**, 1.
63. C. Barus, Note on fleeting and persistent Nuclei in energized dustfree air. Phys. Rev. **21**, 52.
64. C. Barus, Condensation Nuclei. Phys. Rev. **22**, 82.
65. C. Barus, Alternations of Large and Small Coronas. Sill. Journ. **19**, 349.
66. C. Barus, On Groups of Efficient Nuclei in Dustfree Air. Sill. Journ. **20**, 297.
67. C. Barus, Relations of Ions and Nuclei in Dustfree Air. Sill. Journ. **20**, 448.
68. E. Bloch, Conductibilité électrique de l'air produite par le phosphore et sur les gaz récemment préparés. Ann. d. Chim. u. Phys. **4**, 25.

69. A. Gunckell, Nachweis der Entstehung von Ionen bei Bildung und Zerfall von Ozon und aus einigen anderen Gasen. Diss. Marburg.
70. J. Kießling u. E. Barkow, Über die Entstehung von Beugungsringen in künstlich durch die Einwirkung elektrischer Kräfte erzeugtem Nebel. Verh. d. D. phys. Ges. **3**, 11.
71. H. Rebenstorff, Über das Verhalten der Schwefelsäure bei der Bildung von Nebeln. Phys. Ztschr. **6**, 101.
72. F. Richarz, Kondensation durch eine einzelne Funkenentladung. Ber. d. naturw. Ges. Marburg **6**, 92.

1906.

73. E. Barkow, Versuche über Entstehung von Nebel und dessen optische Eigenschaften bei Wasserdampf und einigen anderen Dämpfen. Diss. Marburg; Ann. d. Phys. **23**, 317, 1907.
74. C. Barus, The Nucleation of the uncontaminated Atmosphere. Carnegie Publ.
75. C. Barus, Colloidal Nuclei and Ions in Dustfree Air saturated with Alcohol vapor. Sill. Journ. **22**, 136.
76. C. Barus, Note on the Actual Drop of Pressure in the Fog Chamber. Sill. Journ. **22**, 339.
77. C. Barus, Distribution of Colloidal Nuclei and of Ions in Dustfree Carbon Dioxide and in coal gas. Phys. Rev. **23**, 31.
78. Burgeß and Chapman, Trans. Chem. Soc. **89**, 1423.
79. J. Elster u. H. Geitel, Zwei Versuche über die Verminderung der Ionenbeweglichkeit im Nebel. Phys. Ztschr. **7**, 370.
80. K. Przibram, Über die Kondensation von Dämpfen in ionisierter Luft. Wiener Ber. **115**, 23.
81. K. Przibram, Über die Kondensation von Dämpfen in ionisierter Luft. Adolf-Lieben-Festschrift 170.
82. J. J. Thomson, Conduction of electricity through Gases. 2. Aufl.
83. C. T. R. Wilson, Besprechung von C. Barus: The nucleation of the uncontaminated Atmosphere. Nature **74**, 619.

1907.

84. C. Barus, Condensation of Vapor as induced by Nuclei and Ions. Carnegie Publ.
85. C. Barus, Vapor Nucleation in the Lapse of Time. Sill. Journ. **23**, 342.
86. C. Barus, On successive Cycles of Coronas. Sill. Journ. **24**, 309.
87. C. Barus, The Decay of Ionized Nuclei in the Fog-Chamber, in the Lapse of Time. Sill. Journ. **24**, 419.
88. C. Barus, Condensation Nuclei obtained from the Evaporation of Fog Particles. Phys. Rev. **25**, 319.
89. C. Barus, The Efficiency of the Plug-Cock Fog-Chamber. Phil. Mag. **13**, 357.
90. C. Barus, Über die Verteilung der Kondensationskerne in staubfreier gesättigter Luft und über ihre Beobachtungsmethoden. Ann. d. Phys. **24**, 225.

91. M. de Broglie, Conditions de formation des Centres électrisés de faible mobilité dans les gaz. C. R. **144**, 563.
92. L. Bloch, Sur l'ionisation par barbotage. C. R. **145**, 54.
93. M. de Broglie, Sur l'ionisation par barbotage. C. R. **145**, 172.
94. Mme. Curie, Sur la condensation de la vapeur d'eau en présence de l'émanation du radium. C. R. **145**, 1145.
95. G. Owen u. A. L. Hughes, Condensation Nuclei produced by Cooling Gases to low Temperatures. Phil. Mag. **14**, 528.
96. K. Przibram, Über die Kondensation von Dämpfen in ionisierten Gasen. Phys. Ztschr. **8**, 561.
97. F. Weigert, Über chemische Lichtwirkung. Ann. d. Phys. **24**, 243.

1908.

98. C. Barus, The Behavior of Nuclei of pure Water. Sill. Journ. **25**, 409.
99. C. Barus, Note on the Standardization of the Fog Chamber by the aid of Thomson's Electron. Sill. Journ. **26**, 87.
100. A. Blanc, Recherches sur les mobilités des ions dans les gaz. Bull. Soc. Franç. d. Phys. **2**, 156.
101. L. u. E. Bloch, Ionisation par le phosphore et phosphorescence. C. R. **147**, 842.
102. M. de Broglie, Sur les gaz provenant des étincelles électriques. C. R. **146**, 624.
103. M. de Broglie, Sur l'examen ultra-microscopique des centres chargés en suspension dans les gaz. C. R. **146**, 1010.
104. Mme. Curie, Sur la formation de brouillard en présence de l'émanation du radium. C. R. **147**, 379.
105. T. A. Laby, The Supersaturation and Nuclear Condensation of certain organic Vapours. Phil. Trans. **208**, 445.
106. G. Leithäuser u. R. Pohl, Über den Einfluß des Ozons auf die Kondensation von Wasserdampf. Verh. d. D. phys. Ges. **10**, 249, 420.
107. R. A. Millikan u. Begeman, On the Charge carried by the Negative Ion of an ionized Gas. Phys. Rev. **26**, 197.
108. G. Owen u. A. L. Hughes, On Molecular Aggregations producent in Gases by Sudden Cooling. Phil. Mag. **15**, 746.
109. E. Pringal, Über den wesentlichen Einfluß von Spuren nitroser Gase auf die Kondensation von Wasserdampf. Diss. Marburg; Ann. d. Phys. **26**, 727.
110. K. Przibram, Über die Beweglichkeit der Ionen in Dämpfen und ihre Beziehung zur Kondensation. Wiener Ber. **117**, 665.
111. F. Richarz, Über den wesentlichen Einfluß von Spuren nitroser Gase auf die Kondensation von Wasserdampf. Ber. d. naturw. Ges. Marburg **4**, 78.
112. A. lo Surdo, La Condensazione dei vapor d'Acua nelle emanazioni della solfatara di Pozzuoli. Nuov. Cim. **16**, 315.
113. J. S. Townsend, The charges on Ions in gases and the Effect of Water Vapour on the Motion of negative Ions. Proc. Roy. Soc. **80**, 207; **81**, 464.

1909.

114. Alexejew u. Malikow, Die Ladung des Gasions. J. d. russ. phys.-chem. Ges. **41**, Beibl. **34**, 423, 1910.
115. A. Becker u. H. Bärwald, Zur Kenntnis der Elektrizitätsträger in Gasen: Über die durch Kathodenstrahlen erzeugten Elektrizitätsträger. Heidelberg. Ber., 4. Abh.
116. M. de Broglie u. Brizard, Sur les conditions de charge électrique des particules ou suspension dans les gaz: chargé de fumées chimiques. C. R. **148**, 1457, 1596.
117. M. de Broglie, Recherches sur les centres électrisés de faible mobilité dans les gaz. Journ. d. Phys. **8**, 869; Ann. d. Chim. et Phys. **16**, 5.
118. R. T. Lattey, The Ionization of Electrolytic Oxygen. Phil. Mag. **18**, 26.
119. W. B. Morton, Note on the Amount of water in a Cloud formed by Expansion of Moist Air. Phil. Mag. **17**, 190.
120. K. Przibram, Über die Beweglichkeit der Ionen in Dämpfen und ihre Beziehung zur Kondensation. 2. Mitt. Wiener Ber. **118**, 331.
121. K. Przibram, Über die Beeinflussung der Ionenbeweglichkeit in Luft durch Dämpfe. Wiener Ber. **118**, 1419.
122. W. Sutherland, The Ions in Gases. Phil. Mag. **18**, 341.
123. E. M. Wellisch, The Mobilities of the Ions produced by Röntgen Rays in gases and vapours. Phil. Trans. **209**, 249.
124. E. M. Wellisch, The Passage of Electricity through Gaseous Mixtures. Proc. Roy. Soc. **82**, 500.

1910.

125. L. Begeman, The Value of e by Wilson's Methode. Phys. Rev. **30**, 131; **31**, 41.
126. L. Bloch, Actions chimique et ionisation par barbotage. C. R. **150**, 695, 967.
127. M. de Broglie u. Brizard, Ionisation par barbotage et actions chimiques. C. R. **150**, 969.
128. Mme. Curie, Traité de Radioactivité. II, 229.
129. R. T. Lattey, The Effect of small Traces of Water Vapour on the velocities of Ions produced by Röntgen Rays in Air. Proc. Roy. Soc. **84**, 173.
130. P. Lenard u. C. Ramsauer, Über Bildung großer Elektrizitätsträger. Heidelberg. Ber., 32. Abh.
131. R. A. Millikan, A new Modification of the Cloud-Method of determining the elementary electrical Charge. Phil. Mag. **19**, 209.
132. R. A. Millikan, E. K. Champman u. H. W. Moody, Note on the cause of the Discrepancy between the observed and the calculated Temperatures after Expansion in the Space between the Plates of a Wilson Expansion Apparatus. Phys. Rev. **30**, 236.
133. S. Sachs, Über die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf Gase und über die dabei erzeugten Nebelkerne. Diss. Heidelberg; Ann. d. Phys. **34**, 469.

1911.

134. M. de Broglie, Les petits ions dans les gaz issus des flammes. Radium 8, 106.
135. G. Owen u. H. Pealing, On Condensation Nuclei produced by the Action of Light on Jodine Vapour. Phil. Mag. 21, 465.

Theorie.

Bezeichnungen: σ = Dichte der Flüssigkeit.
R = Gaskonstante, bezogen auf die Masseneinheit des Dampfes.
ϑ = Absolute Temperatur.
p = Sättigungsdruck an der ebenen Oberfläche.
P = Sättigungsdruck an einer Oberfläche vom Krümmungsradius r.
T = Oberflächenspannung.
e = Ladung des Kernes.

Die Theorie der Kondensationskerne stützt sich auf die von W. Thomson (1) abgeleitete Beziehung zwischen Dampfdruck und Oberflächenspannung:

$$\sigma R \vartheta \ln \frac{P}{p} = \frac{2T}{r}. \tag{1}$$

Mit dieser Beziehung beschäftigten sich ferner: Fitzgerald (3), Poynting (5), Stefan (6), Warburg (7), Galitzine (8), Schiller (21).

Die Geschwindigkeit des Anwachsens von Tropfen an den Kernen behandelt H. Mache (30).

Der Sättigungsdruck über einer konvexen Oberfläche ist größer als über einer ebenen; kleine Tropfen zeigen daher die Tendenz, zur ebenen oder überhaupt schwächer gekrümmten Oberfläche überzudestillieren*).

*) Bacon (62) versucht die Thomsonsche Beziehung direkt experimentell zu prüfen. In einem luftdicht abgeschlossenen, auf konstanter Temperatur gehaltenen Raume tauchen vier vertikale, oben offene Kapillarröhren (1, 2, 3 und 4) in ein Gefäß mit Äthyläther. 1, 2 und 3 sind unten geschlossen, 4 unten offen. In 3 ist Äther bis zu der im Rohr 4 ersichtlichen normalen Steighöhe eingefüllt. In 1 steht die Flüssigkeit über, in 2 unter dem normalen Niveau. Es zeigt sich, allerdings erst im Laufe von Monaten, ein Ansteigen der Flüssigkeit in 2 und ein Fallen in 1, während das Niveau in 3 und 4 unverändert bleibt. Es rührt dies daher, daß nur über dem normalen kapillaren Niveau die Dampfspannung gleich ist dem geringeren Sättigungsdrucke über der konkaven Oberfläche. An tieferen Stellen ist die Dampfdichte größer, hier kondensiert der Ätherdampf in der Kapillare; an höheren Stellen ist die Dichte kleiner, hier destilliert der Äther aus der Kapillare.

Um die Bildung von Tröpfchen aus dem Dampfe zu ermöglichen, müssen daher Kerne von solcher Größe vorhanden sein, daß bei der jeweils herrschenden Übersättigung der Dampfdruck gleich dem Sättigungsdruck an Tröpfchen vom Radius der Kerne wird. Die Beziehung zwischen der zur Kondensation erforderlichen Übersättigung P/p und dem Kernradius r gibt Fig. 1, Kurve I. In einem in bezug auf die ebene Oberfläche gerade gesättigten Raume können auch relativ große Kerne keine stabilen Tropfen bilden, da der Sättigungsdruck an den Tropfen immer größer bleibt als an der ebenen Oberfläche, wenn nicht noch andere Faktoren ins Spiel treten.

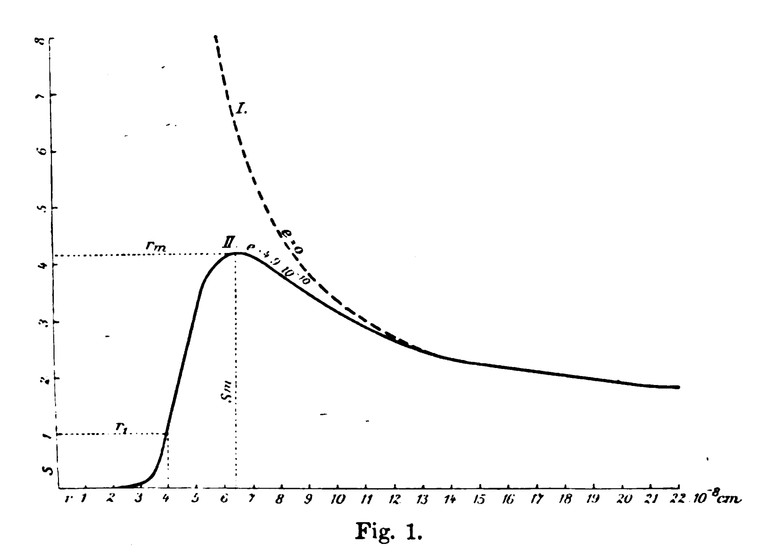


Fig. 1.

Ein solcher Faktor ist die Änderung der Oberflächenspannung mit abnehmender Schichtdicke oder abnehmendem Tropfenradius (J. J. Thomson [11, 82]). Die W. Thomsonsche Gleichung nimmt unter Berücksichtigung einer derartigen Abhängigkeit die Form an:

$$\sigma R \vartheta \ln \frac{P}{p} = \frac{2T}{r} + \frac{dT}{dr}. \qquad (2)$$

Nun soll nach den Untersuchungen von Reinold und Rücker und von Johannot die Kurve, die die Beziehung von Oberflächenspannung und Schichtdicke für Seifenlamellen gibt, ein oder mehrere Maxima aufweisen, so daß für gewisse Dicken $\frac{dT}{dr}$ negativ wird. Dann kann aber für bestimmte Tropfenradien die rechte Seite von 2 gleich

0 werden, d. h. solche Tropfen sind mit der ebenen Oberfläche in Gleichgewicht ohne Übersättigung. J. J. Thomson erklärt auf diese Weise die Erscheinung, daß von einem einmal gebildeten Expansionsnebel stets relativ große Kondensationskerne zurückbleiben. Langevin (vgl. E. Bloch [68]) bringt hiermit auch das Fehlen stabiler Ionengrößen zwischen den kleinen und großen Ionen in Zusammenhang.

Ein weiterer, die Kondensation und Stabilität fördernder Faktor ist die elektrische Ladung. Für einen geladenen Tropfen gilt nach J. J. Thomson die Gleichung:

$$\sigma R \vartheta \ln \frac{P}{p} = \frac{2T}{r} - \frac{e^2}{8\pi r^4}. \qquad (3)$$

Die Diskussion dieser Gleichung ergibt folgendes (vgl. Fig. 1, Kurve II): Bei gleichbleibender Ladung ist der Sättigungsdruck sehr kleiner Tropfen $\left(r < \sqrt[3]{\frac{e^2}{16\pi T}}\right)$ kleiner als über der ebenen Oberfläche. Tropfen mit $r_1 = \sqrt[3]{\frac{e^2}{16\pi T}}$ sind mit der ebenen Oberfläche gerade im Gleichgewicht, größere erfordern eine bestimmte Übersättigung $S = \frac{P}{p}$ [1]), die bis zu einem Maximum S_m für den Radius

$$r_m = \sqrt[3]{\frac{e^2}{4\pi T}}$$

anwächst, um bei noch größeren Tropfen asymptotisch bis zur Einheit abzunehmen. Fig. 1 gibt die Abhängigkeit der erforderlichen Übersättigung von der Tropfengröße an, unter der Annahme, die Ladung der Kerne sei $4{,}9 \cdot 10^{-10}$ e. s. E. für Wasserdampf bei 0^0. Befinden sich im Dampfraume Kerne beliebiger Kleinheit mit der Ladung e, so bilden sich bei Sättigung über der ebenen Oberfläche Tröpfchen vom Radius r_1. Um diese weiter anwachsen zu lassen, ist Übersättigung

1) Beim Wilsonschen Apparat ist die Expansion (Verhältnis vom Endvolumen v_2 zum Anfangsvolumen v_1) gegeben durch $\frac{b-p_1}{b-p_1-d}$, wo b der Barometerstand, p_1 der Sättigungsdruck bei der Beobachtungstemperatur ϑ_1, d die Druckerniedrigung ist. Die Übersättigung ist dann $S = \frac{p_1 \cdot \vartheta_2 \cdot v_1}{p_2 \cdot \vartheta_1 \cdot v_2}$, wo ϑ_2 die tiefste bei der adiabatischen Expansion erreichte Temperatur $= \vartheta_1 \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa-1}$ und p_2 der Sättigungsdruck bei dieser Temperatur ist.

Tabelle der Grenzexpansionen und Grenzübersättigungen in ionisierter Luft.

Dampf	Beobachter[1])	Grenzexpansion		Nebelgrenze (ohne Ionen)	Grenzübersättigung für Ionen[2])	Grenzübersättigung berechnet:		
						Maximale Übersättig.		aus Ionenradius (P.)
		für negative Ionen	für positive Ionen			$e = 3{,}4 \cdot 10^{-10}$ (L.)	$e = 4{,}65 \cdot 10^{-10}$ (P.)	
Wasser . . .	W.	1,25	1,31	1,38	4,2	7,1	4,7	3,8
	D.	1,29	—	1,42	—	—	—	—
	P.	1,265	1,314	1,366	—	—	—	—
	L.	1,251	—	—	—	—	—	—
Methylalkohol	D.	—	1,32	1,42	—	—	—	—
	P.	1,306	1,251	1,378	2,3	—	—	—
	L.	—	—	—	3,1	2,6	2,1	1,8
Äthylalkohol	D.	—	1,20	1,25	—	—	—	—
	P.	1,200	1,175	1,254	2,3	3,5	2,7	2,4
Propylalkohol	P.	1,201	1,178	1,237	3,1	6	4,1	2,9
i-Butylalkohol	P.	1,214	1,198	1,260	3,7	8	5,2	3,7
i-Amylalkohol	P.	1,233	1,218	1,293	5,5	13	7,6	4,9
	L.	—	1,182	—	4,0	—	—	—
Amylalkohol tertiär . .	P.	1,307	1,271	1,354	—	—	—	—
Heptylalkohol	P.	1,306	1,269	1,362	—	—	—	—
Ameisensäure	L.	—	1,782	—	25,1	8	—	—
Essigsäure . .	L.	—	1,441	—	9,3	13,5	10,5	8,7
Propionsäure .	L.	—	1,343	—	9,4	10	—	—
Buttersäure .	L.	—	1,380	—	15,0	16	—	—
i-Buttersäure .	L.	—	1,360	—	13,0	13	—	—
i-Valeriansäure . . .	L.	—	1,220	—	6,0	—	—	—
Äthylazetat .	L.	—	1,486	—	8,9	28	13,0	6,9
Methylbutyrat	L.	—	1,334	—	5,3	25	—	—
Methyl-*i*-butyrat . .	L.	—	1,347	—	5,2	21	—	—
Propylazetat .	L.	—	1,310	—	5,0	22	11,3	6,4
Äthylpropionat .	L.	—	1,410	—	7,8	25	—	—

1) C. T. R. Wilson W., Donnan D., Przibram P., Laby L. — 2) Bei Wasser für die negativen, bei den übrigen Substanzen für die positiven Ionen.

Dampf	Beobachter[1]	Grenzexpansion für negative Ionen	Grenzexpansion für positive Ionen	Nebelgrenze (ohne Ionen)	Grenzübersättigung für Ionen[2]	Grenzübersättigung berechnet: Maximale Übersättig. $e = 3{,}4 \cdot 10^{-10}$ (L.)	Grenzübersättigung berechnet: Maximale Übersättig. $e = 4{,}65 \cdot 10^{-10}$ (P.)	Grenzübersättigung berechnet: aus Ionenradius (P.)
Chloroform .	P.	1,598	1,528	—	3,0	16	—	—
Jodäthyl . .	P.	1,530	1,484	—	—	—	—	—
Azeton . . .	P.	2,009		—	—	—	—	—
Benzol . . .	D.	1,53		1,78	—	—	—	—
	P.	1,642		—	4,3	—	—	—
Chlorbenzol .	D.	1,48		1,60	—	—	—	—
Chlorkohlenstoff . . .	D.	1,89		—	—	—	—	—
Schwefelkohlenstoff .	D.	1,05		1,08	—	—	—	—
	P.	1,02		—	—	—	—	—

erforderlich. Wird die Übersättigung über den Maximalwert S_m (entsprechend dem Radius r_m) gesteigert, so wachsen die Tröpfchen automatisch weiter, da dann einer Zunahme des Radius eine Abnahme der erforderlichen Übersättigung entspricht. Um daher sichtbare Kondensation im Regen- oder Nebelform zu bewirken, ist, wenn keine größeren Kerne vorhanden sind, jene maximale Übersättigung erforderlich. Sind Kerne mit Radien größer als r_m zugegen, so genügt eine entsprechend kleinere Übersättigung (Grenzübersättigung für die betreffenden Kerne). Je größer die Ladung ist, desto kleiner ist die maximale Übersättigung. Fig. 2 zeigt die Beziehung zwischen maximaler Übersättigung und der Ladung e. Wie man sieht, würden Ladungen von der Größe $1 \cdot 10^{-10}$ e. s. E., falls sie in der Natur existierten, Übersättigungen erfordern, wie sie praktisch kaum herzustellen wären.

Nach J. J. Thomson ist zur Kondensation auf den Gasionen jene maximale Übersättigung erforderlich. Unter Zugrundelegung seines Wertes $e = 3{,}4 \cdot 10^{-10}$ berechnet er diese maximale Übersättigung für Wasserdampf gleich 5,3, während nach C. T. R. Wilson vierfache für

1) C. T. R. Wilson W., Donnan D., Przibram P., Laby L.

2) Bei Wasser für die negativen, bei den übrigen Substanzen für die positiven Ionen.

die negativen, sechsfache für die positiven Ionen erforderlich ist. Langevin (68) findet umgekehrt aus den von Wilson bestimmten Übersättigungen aus der Theorie der Ionenkondensation $5 \cdot 10^{-10}$ e. s. E. als Ladung der Kerne. Laby (105) hat die maximale Übersättigung für eine größere Zahl von Substanzen für e gleich $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ berechnet und mit seinen und Przibrams Messungen verglichen (siehe die Tabelle, Spalte 7). Przibram (120) findet eine bessere Übereinstimmung bei Einsetzung des neueren Wertes von $e = 4{,}65 \cdot 10^{-10}$ (Tabelle, Spalte 8). Der neueste Wert $4{,}9 \cdot 10^{-10}$ würde eine entsprechend noch bessere Übereinstimmung herstellen. Es machen sich aber immer noch starke

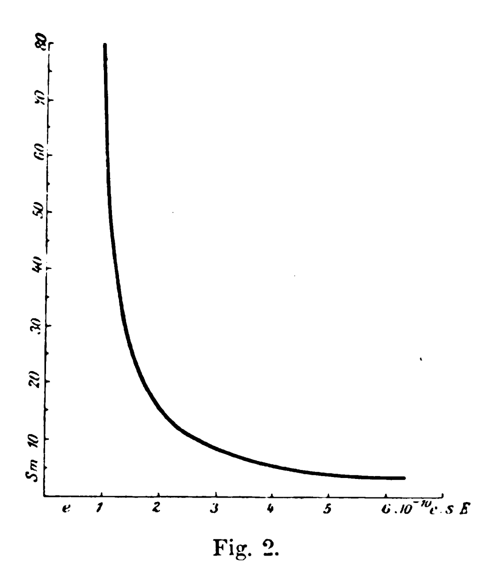


Fig. 2.

Abweichungen geltend. Przibram (110, 120) hat versucht, eine bessere Übereinstimmung herzustellen durch Berücksichtigung des Radius der Dampfionen. Es wird angenommen, die Kondensation erfolgt auf den stets vorhandenen Ionen des Dampfes selbst und daß sich deren Größe aus ihrer Beweglichkeit im reinen gesättigten Dampfe berechnen läßt. Ihr Radius ergibt sich größer als r_m, die erforderliche Übersättigung daher kleiner als S_m (Tabelle, Spalte 9).

Die Abhängigkeit der Wirksamkeit der Ionen vom Vorzeichen erklärt J. J. Thomson (82) durch die elektrische Doppelschicht an der Tropfenoberfläche, die die Kondensation fördert, wenn ihre innere Belegung gleichnamig ist mit der Ionenladung, hindert im umgekehrten Falle. Versuche Labys (105) über die Elektrisierung beim Sprudeln

von Flüssigkeiten stützen diese Anschauung. (Nur Essigsäure bildet eine Ausnahme.) Przibram sucht auch die verschiedene Wirksamkeit der beiden Ionenarten auf ihre verschiedene Größe zurückzuführen. Nach seinen Messungen der Beweglichkeit sind im gesättigten Wasserdampfe die negativen Ionen die größeren (schwerer beweglichen), in den organischen Substanzen die positiven, entsprechend ihrem Verhalten bei der Kondensation. (Eine Ausnahme ist Chloroform [1]).)

Die vorliegenden Theorien leiden an dem Übelstande, daß der gewöhnliche Wert der Oberflächenspannung auch auf die kleinsten Tröpfchen angewandt wird. Die erzielte Übereinstimmung scheint indessen dieses Vorgehen in vielen Fällen zu rechtfertigen. Sutherland erblickt hierin allerdings nur einen Fall von Fehlerkompensation. Es sei noch bemerkt, daß die vom Referenten an der Theorie von J. J. Thomson angebrachte Korrektur durch Berücksichtigung der Größe der Ionen nicht unbedingt hinfällig wird, wenn nach Wellisch (123) und Sutherland (122) die Ionen als einzelne Molekel oder Atome zu betrachten sind, ihr Radius also wesentlich kleiner als bisher angenommen ist. Die durch die Korrektur erzielte Übereinstimmung würde dann besagen, daß die von Sutherland zur Erklärung der geringen Beweglichkeit der Ionen herangezogenen Kräfte der Ionen auf die neutralen Molekeln auch auf die Kondensation und zwar im fördernden Sinne einwirken. Eine vollständige molekular-kinetische Theorie des ganzen Vorganges fehlt.

Es liegt nahe, die kondensationsfördernde Wirkung der Ionen mit der Beeinflussung ihrer Beweglichkeit durch geringe Dampfmengen in Beziehung zu setzen. Es ist jedoch noch fraglich, ob ein derartiger einfacher Zusammenhang besteht, denn während Wasserdampf die negativen Ionen stärker (Townsend [31, 113], Zeleny [32], Blanc [100], Przibram [121], Lattey [129]) verzögert und sich auch leichter an den negativen Ionen kondensiert, schlägt sich z. B. Alkoholdampf leichter auf die positiven Ionen nieder, verzögert aber auch wie Wasserdampf die negativen stärker (Rutherford [36], Wellisch [124], Przibram [121]). Es ist auch noch nicht klar, inwiefern die kondensationsfördernde Wirkung der Ladung bei der Bildung „großer“ Ionen

---

1) Wellisch hat bei Messungen der Beweglichkeit in ungesättigten Dämpfen zum Teil abweichende Resultate erhalten. Neuere, noch unveröffentlichte Messungen des Referenten im gesättigten Wasserdampf haben wieder eine kleinere Beweglichkeit der negativen Ionen ergeben ($\overset{-}{u} = 0{,}95$, $\overset{+}{u} = 1{,}1$ cm/sec Volt/cm).

mitspielt. Nach de Broglie (117) und Lenard und Ramsauer (130) scheint es sich hier eher um bloße Anlagerung der gewöhnlichen Gasionen an schon vorhandene neutrale Kerne zu handeln.

Ein dritter kondensationsfördernder Faktor ist der Chemismus der Kerne. Im Dampfraum enthaltene Substanzen, die bei der Lösung in den Tröpfchen den Dampfdruck herabsetzen, werden die Kondensation fördern, da in Gleichung 1 das P auf der linken Seite, daher die erforderliche Übersättigung kleiner wird; es kann Kondensation sogar ohne Übersättigung eintreten (permanente, freiwillige Kondensation). Die bloße Größe der Kerne kann dies, wie oben gesagt, nie bewirken. Auch die elektrische Ladung hat erfahrungsgemäß auf kleinen Tröpfchen nie so hohe Werte, daß sie die rechte Seite von Gleichung 3 für sichtbare Tröpfchen negativ machen könnte. Wo daher Nebelbildung ohne Übersättigung oder gar im ungesättigten Raume eintritt, wird man stets auf chemische Wirkungen schließen dürfen.

Bei der Anordnung der experimentellen Ergebnisse soll versucht werden, die Kerne nach dem ihre Wirksamkeit in erster Linie bestimmenden Faktor anzuordnen: I. Kerne, die nur durch ihre Größe wirken, II. Gasionen (Wirkung der elektrischen Ladung), III. chemisch wirksame Kerne, wobei jedoch eine strenge Scheidung nicht immer möglich sein wird.

Experimentelle Ergebnisse.

I. Durch ihre Größe wirksame Kerne.

1. Staub. Auf die Rolle des atmosphärischen Staubes bei der Kondensation kann hier trotz ihrer Bedeutung in der Meteorologie nicht eingegangen werden. Es sei nur auf die Untersuchungen von Coulier, Aitken, Barus, Melander und anderer hingewiesen. Es wird im allgemeinen schwer sein, die Natur des Staubes zu bestimmen und zu entscheiden, inwieweit auch elektrische und chemische Wirkungen mitspielen. Es ist nur zu bemerken, daß der Einfluß der elektrischen Ladung mit wachsendem Kernradius sehr rasch abnimmt (vgl. Fig. 1).

2. Kerne von heißen Metallen. Die von Aitken beobachtete Erscheinung, daß erhitzte Metalle Kondensationskerne abgeben, ist von G. Owen (53) eingehend untersucht worden. Er erhitzt Platindrähte auf galvanischem Wege in Luft und Wasserstoff und untersucht die dabei entstehenden Kerne im Wilsonschen Expansionsapparat auf ihre kondensierende Wirkung. Sie erfordern nur geringe Expansionen und werden durch ein elektrisches Feld nicht entfernt. Die Abgabe der

Kerne erfolgt in Luft schon bei 160°, in Wasserstoff erst beim Erglühen des Drahtes. Es zeigt sich hierin ein Parallelismus zur Zerstäubung des Platins, die bei gleicher Temperatur in Wasserstoff viel geringer ist als in Luft.

3. Kerne in staub- und ionenfreien Gasen bei hoher Übersättigung. Wird ein mit Dampf gesättigtes Gasvolumen adiabatisch expandiert, so erfolgt auch bei Abwesenheit von Staub, Ionen und anderen wirksamen Kernen Kondensation in Nebelform, wenn die Übersättigung einen bestimmten Betrag überschreitet. Nach C. T. R. Wilson (G. B.) ist für Wasserdampf unabhängig vom Gase (siehe die Tabelle bei J. J. Thomson, 82, S. 167) achtfache Übersättigung (Expansion 1,38) erforderlich. Diese Nebelgrenzen für andere Dämpfe sind in der Tabelle, Spalte 5 eingetragen. Die größten dieser elektrischneutralen Kerne haben für Wasserdampf nach Gleichung 1 den Radius $5{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm. Es gibt aber noch kleinere, wie das rasche Ansteigen der Zahl der Tröpfchen beim Steigern der Übersättigung über das Achtfache zeigt. Nach J. J. Thomson hat man in diesen Kernen kleine Wassertröpfchen oder Molekelaggregate zu erblicken, die sich fortwährend im gesättigten Dampfe bilden und wieder auflösen. Ähnliche Ansichten äußert C. Barus (39), der sehr umfangreiche Untersuchungen über diese Kerne angestellt hat, die er als Colloidal Nuclei bezeichnet und als einen wesentlichen Bestandteil in der molekularen Struktur des Gas-Dampfgemisches ansieht.

4. Kerne in gekühlten Gasen. Auf die Bildung größerer Molekelaggregate führen auch Owen und Hughes (95, 108) die von ihnen entdeckte Erscheinung zurück, daß staubfreie, trockene Gase auf tiefe Temperaturen (flüssige Luft) abgekühlt und dann wieder erwärmt, im Wilsonschen Apparat mit Wasserdampf gesättigt, schon bei kleinen Expansionen Nebel geben, also sehr wirksame Kerne enthalten. Diese Kerne bilden sich, wenn das Gas unter eine gewisse „kritische" Temperatur abgekühlt wird. Je rascher die Abkühlung, desto höher liegt diese Temperatur. Solche Kerne werden erhalten in Luft, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd und Methan, nicht in Äthylen. Feste Kohlensäure gibt reichlich große Kerne ab. Bei hoher Temperatur verschwinden die Kerne rascher als bei Zimmertemperatur. Sie werden durch ein elektrisches Feld nicht beeinflußt.

Nach S. Sachs (133) findet die Bildung unelektrischer Molekelaggregate, die als Kondensationskerne dienen können, bei der Einwirkung von ultraviolettem Lichte auf Gase statt. Da hierbei aber

auch chemische Wirkungen mitspielen können, so soll dieser Fall weiter unten besprochen werden.

II. Die Kondensation auf Ionen.

Bezüglich der grundlegenden Beobachtungen von R. v. Helmholtz und Richarz und der durch die Eleganz der Versuchsanordnung und die Präzision der Resultate ausgezeichneten Untersuchungen von C. T. R. Wilson kann auf den Bericht von Gerdien (59)[1] hingewiesen werden. In staubfreien Gasen tritt nach Wilson ohne äußere Einwirkung bei vierfacher Übersättigung (Expansion 1,25) Kondensation in Form eines schütteren Regens ein. Die Kerne dieser Kondensation konnte Wilson mit den negativen Ionen identifizieren, die in geringer Zahl durch die stets wirkenden Ionisatoren (radioaktive Substanzen) gebildet werden. Während in Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd die gleiche Übersättigung erforderlich ist (Kohlendioxyd erfordert für gleiche Übersättigung eine höhere Expansion wegen des kleineren Verhältnisses der spezifischen Wärmen), ist die Übersättigung in Chlor kleiner. Es könnten hier chemische Wirkungen mitspielen (siehe weiter unten). In Wasserstoff ist die spontane Ionisierung viel geringer, daher wurde in diesem Gase keine Regenbildung beobachtet. C. T. R. Wilson konnte erst keine Wirkung eines elektrischen Feldes auf jene spärlichen Kerne der „regenartigen" Kondensation bemerken. Der Nachweis ist ihm erst später (61) bei Verwendung eines weiteren Gefäßes gelungen. Bei künstlicher Ionisierung wird die Grenzexpansion nicht verändert. Mit wachsender Ionisation wächst nur die Zahl der Tröpfchen. Bei stärkerer Ionisierung tritt auch in Wasserstoff Kondensation auf den negativen Ionen bei Expansion 1,25 ein. Nach Campbell (51) ist in Helium die Grenzexpansion 1,15. Unter der Annahme, die Grenzübersättigung sei auch hier gleich 4, berechnet Campbell aus der Grenzexpansion das Verhältnis der spezifischen Wärmen zu 1,66, den bekannten Wert einatomiger Gase.

Die Grenzexpansion ist unabhängig von der Art des Ionisators: Röntgenstrahlen, Becquerelstrahlen, schwache ultraviolette Bestrahlung von Zink, schwache Spitzenentladung. Für Kathodenstrahlen (Lenard [B. G.]) fehlt eine Bestimmung der Grenzexpansion. Da nach Becker und Bärwald (115) in diesem Falle langsame Träger auftreten, wäre eine kleinere Grenzübersättigung zu erwarten (chemische Wirkung?). Auch ohne Bestrahlung geben blanke Metallflächen Kerne mit der Grenzexpansion

1) Auf Seite 31 ist daselbst für die Grenzexpansion der positiven Ionen statt 1,38 richtig 1,31 zu lesen.

1,25, die aber durch ein elektrisches Feld nicht beeinflußt werden. Es ist indessen möglich, daß dem Nachweise der Ladung dieser Kerne ähnliche Schwierigkeiten entgegenstehen wie im oben besprochenen Falle der spontanen Ionisierung.

Bei Steigerung der Expansion über die Grenzexpansion für negative Ionen tritt bei einer Expansion 1,31 eine wesentliche Vermehrung der Tröpfchen — bis auf das Doppelte — ein. Es werden jetzt auch die positiven Ionen „gefangen". Die Zahl der Tröpfchen wächst dann nur mehr wenig bis die Nebelgrenze erreicht ist, bei der auch ohne Ionisierung dichter Nebel auftritt.

C. Barus gelangt mit seiner Nebelkammer (Fogchamber) im wesentlichen zu ähnlichen Resultaten (z. B. 90), nur erfolgen die Übergänge weniger plötzlich als bei Wilson und die Grenzexpansion scheint sich bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen mit wachsender Intensität der Strahlung zu erniedrigen. Auch Barkow (73) beobachtet bei intensiver Röntgenbestrahlung Nebelbildung bei relativ niedrigen Expansionen. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß hierbei chemische Einwirkungen mitspielen.

Verschiedene Dämpfe in Luft.

Andere Dämpfe haben zuerst R. v. Helmholtz und Richarz (G. B.) in Form von Dampfstrahlen untersucht. Auch C. Barus beobachtete Nebelbildung verschiedener Dämpfe. Im Wilsonschen Apparat hat zuerst Donnan (35) einige organische Substanzen auf ihre Grenzexpansion für regenartige und nebelartige Kondensation untersucht. Den Einfluß des Ionenvorzeichens auf die Kondensation organischer Dämpfe hat Przibram (80) bestimmt. Er fand, daß die Alkohole sich im Gegensatze zu Wasser bei kleinerer Expansion auf den positiven Ionen niederschlagen, ein Verhalten, das Laby (105) auch bei den Fettsäuren und Fettsäureestern feststellte. Es ist bisher keine zweite Substanz bekannt, die sich wie Wasser leichter an den negativen Ionen niederschlägt. Barus (75) untersucht die Zunahme der Kernzahl bei wachsender Expansion für Alkohol und findet ebenfalls niedrigere Grenzexpansionen als für Wasser. Spontane Ionisierung, Röntgen- und Becquerelstrahlen geben im allgemeinen gleiche Grenzexpansionen. Nur bei einigen Fettsäuren ist nach Laby bei nur spontaner Ionisierung eine deutlich höhere Expansion erforderlich als bei Röntgenbestrahlung. Für einige Substanzen konnte Przibram (96) keinen Einfluß eines elektrischen Feldes nachweisen. So bei Schwefel-

kohlenstoff, Amylnitrit und Benzol. Es ist also fraglich, ob in diesen Fällen Ionenkondensation vorliegt.

Gemische von Wasser und Äthylalkohol zeigen bei einer bestimmten Konzentration (ca. 50 Proz.) ein Minimum der Grenzübersättigung, ein Verhalten, das sich aus der Thomsonschen Theorie unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration ableiten läßt (Przibram 120).

Nach C. T. R. Wilson ist die Grenzexpansion für Wasserdampf zwischen 15 und 29 ^{0} Anfangstemperatur konstant und Przibram (120) konnte angenäherte Konstanz bis zu 60 ^{0} verfolgen.

Die Radien der bei der Kondensation an Ionen im Expansionsapparate gebildeten Tropfen sind von der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} cm [1]), wie sich aus der Fallgeschwindigkeit und aus den Beugungserscheinungen (vgl. z. B. Barus [41]) ergibt.

III. Chemisch wirksame Kerne.

Bei ihren Versuchen mit Dampfstrahlen von Ameisen- und Essigsäure und Anilin, von denen die ersteren auf Ammoniak, das letztere auf Säuren reagiert, stellten R. v. Helmholtz und Richarz die Regel auf: „Wirkt auf eine in Form eines Dampfstrahles verdampfende Substanz eine andere dampfförmige Substanz, die chemische Verwandtschaft zu der ersten besitzt, so wird die Kondensation der ersten in Nebelform wesentlich beschleunigt". Sie sehen geradezu im Dampfstrahl ein „Reagens auf chemische Prozesse". Im folgenden sind für einige der wichtigsten für die Kondensation des Wasserdampfes in Betracht kommenden Substanzen die vorliegenden Beobachtungen zusammengestellt.

1. Ozon. Nach Meißner und Mascart (17) begünstigt Ozon die Nebelbildung. R. v. Helmholtz, Kießling, R. v. Helmholtz und Richarz, Uhrig (55) und Gunckell (69) wiesen nach, daß gestandenes, altes Ozon auf den Dampfstrahl nicht einwirkt, wohl aber frisch bereitetes und zerfallendes. Barkow (73) findet in seinem Nebelgefäß stets spontane Nebelbildung durch Ozon (feiner blauer Nebel), was sich durch die größere Empfindlichkeit der Methode erklärt. Belichtung fördert die Kernbildung. R. v. Helmholtz und Richarz, die fanden, daß reiner ozonisierter Sauerstoff auf den Dampfstrahl nicht wirkt, wohl aber mit Luft vermischter, sprachen die Vermutung aus, daß

1) In der Arbeit des Ref. (96) sind für Radius und Masse der Alkoholtröpfchen unrichtige Zahlen stehen geblieben. Es soll richtig heißen $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ cm und $4{,}5 \cdot 10^{-11}$ g.

irgendein Oxydationsprodukt das wirksame Agens ist. Auch Barkow schreibt die Wirkung Stickstoffoxyden zu, die durch das Ozon mit den Spuren von noch im Sauerstoff enthaltenem Stickstoff gebildet werden. Pringal (109) konnte auch nachweisen, daß die Wirkung des Ozons im Nebelgefäß um so geringer ist, je reiner (stickstofffreier) der ozonisierte Sauerstoff ist. Im reinsten elektrolytischen Sauerstoff trat keine freiwillige Kondensation ein, nur bei Expansion ließ sich noch eine kondensationsfördernde Wirkung beobachten. Ähnliche Resultate erhielten Leithäuser und Pohl (106). Über die Frage der Oxydation des Stickstoffs durch Ozon siehe z. B. die Zusammenstellung bei Barkow.

2. Wasserstoffsuperoxyd. Von dieser Substanz, der C. T. R. Wilson eine gewisse Rolle bei manchen Kondensationsvorgängen (ultraviolettes Licht) zuschrieb, ist eine Wirkung auf die Kondensation des Wasserdampfes nicht nachgewiesen (R. v. Helmholtz und Richarz, Uhrig, Barkow), auch nicht bei der Zersetzung durch Schwefelsäure oder Platinschwarz (Uhrig). Dagegen wirkt Wasserstoffsuperoxyd bei Belichtung mit Sonnenlicht auf die Kondensation (Aitken, Barkow).

3. Stickstoffverbindungen. Aitken fand, daß Salpetersäure und salpetrige Säure bei Belichtung mit Sonnenlicht die Kondensation des Wasserdampfes fördert. Nach R. v. Helmholtz und Richarz wirken rauchende Salpetersäure, Stickstofftetroxyd, das in Dioxyd zerfällt und Stickoxyd, das sich zu Dioxyd oxydiert, heftig auf den Dampfstrahl, stabile salpetrige Säure dagegen nicht. Barkow beobachtet die Nebelbildung durch N_2O_4. Die Zahl der Kerne wächst bei Belichtung. Es genügen minimale Spuren von N_2O_4. Leithäuser und Pohl machten folgenden Versuch: Über festes gekühltes N_2O_5 wird Sauerstoff geleitet, der dann in ein Nebelgefäß eintritt. Es entstehen keine Kondensationskerne. Erst wenn das N_2O_5 erwärmt ist, tritt Kondensation ein. Wird aber Ozon über die gekühlte Substanz geleitet, so entsteht sofort ein Nebel. Die Verfasser schreiben diese kondensierende Wirkung einem aus Ozon und N_2O_5 entstehenden Stickstoffsäureanhydrid zu. Erniedrigung der Grenzexpansion durch Spuren von Salpetersäure beobachtet H. Rebenstorff (71). Ammoniak wirkt nicht auf den Wasserdampfstrahl, wohl aber auf die Dampfstrahlen von Ameisen- und Essigsäure (R. v. Helmholtz und Richarz). Rebenstorff findet bei Bestimmung der Grenzexpansion des Wasserdampfes keinen Unterschied bei Anwesenheit von Ammoniak. Da dieser Expansion aber im Luft-Ammoniakgemische eine kleinere Übersättigung entspricht, scheint das Ammoniak doch die Kondensation zu begünstigen. Kernbildung bei Ammoniak unter Belichtung beobachtete Aitken.

4. Schwefelverbindungen. L. Pfaundler[1]) machte im Jahre 1869 gelegentlich seiner Untersuchung über die Dissoziation der flüssigen Schwefelsäure die (nicht veröffentlichte) Beobachtung, daß durch konzentrierte Schwefelsäure geleitete trockene Luft bei Berührung mit Feuchtigkeit Nebel bildet, der durch Hindurchsaugen durch Wasser oder sogar durch Kalilauge nicht beseitigt und nur durch Abkühlen auf niedrige Temperatur zurückgehalten werden kann. R. v. Helmholtz studiert die Wirkung von Schwefelsäure auf den Dampfstrahl; sie erfolgt auch in staubfreier Luft. 86proz. Säure ist fast unwirksam. Nach Rebenstorff gibt konzentrierte englische Schwefelsäure bei sehr geringer Entspannung (10 cm Wassersäule) Nebel. Er findet auch, daß feuchte Luft beim Durchleiten durch die Säure ihr mehr Anhydrid entzieht und daher stärkere Nebelbildung veranlaßt als trockene. Ferner gibt er an, daß schwefelige Säure Nebelkerne liefert, vermutlich durch Oxydation. Verbrennungsprodukte des Schwefels wirken kräftig auf den Dampfstrahl. Neben Schwefeloxyden spielen hierbei nach Helmholtz feste unverbrannte Schwefelteilchen eine Rolle. Auf Schwefelverbindungen führt auch Barus (47) die von ihm beobachtete Kernbildung bei der Vermischung von Luft und Leuchtgas zurück. Schwefelwasserstoff gibt keine Kerne. Reichliche Kondensationskerne gibt Schwefelkohlenstoff (Barus [43], Schaum), namentlich bei Belichtung (Barkow). Damit dürfte die von Donnan gemachte und von Przibram bestätigte Beobachtung in Zusammenhang stehen, daß die Nebelgrenze für Schwefelkohlenstoffdampf in staub- und ionenfreier Luft außerordentlich niedrig liegt. Die Kernbildung ist in Luft viel stärker als in Wasserstoff oder Kohlendioxyd, so daß neben der Kernbildung durch Licht, die nach Barkow auch in einer Wasserstoffatmosphäre zu beobachten ist, auch durch Oxydation Kerne gebildet werden.

5. Chlor und seine Verbindungen; Jod. Nach Helmholtz und Richarz wirkt belichtetes Chlor auf den Dampfstrahl (vgl. auch Weigert [97]), Bevan (48) und Burgeß und Chapman (78) finden bei Expansion von feuchtem Chlor und Chlorknallgas eine geringere Grenzexpansion im Licht als im Dunkel. Salzsäure erniedrigt, im Expansionsapparat untersucht, die Grenzexpansion für Wasser (Rebenstorff). Spontan bilden sich die Salzsäurenebel nur in staubiger Luft. Selbst die Bildung von Salmiaknebel setzt nach Helmholtz die Gegenwart von Staub voraus. Kürzlich haben G. Owen und H. Pealing (135)

1) Nach einer brieflichen Mitteilung des Herrn Hofrat v. Pfaundler, zu deren Wiedergabe Ref. autorisiert ist.

Kernbildung bei belichtetem Jod in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser beobachtet.

6. Phosphor wirkt bei seiner Oxydation auf den Dampfstrahl (Barus). Nach Bidwell (16) kommt den in einer Flasche aufbewahrten und von unoxydierten Phosphorresten befreiten Oxydationsprodukten diese Wirkung nicht mehr zu. In gut getrockneter Luft gibt Phosphor Teilchen ab, die bei starker Beleuchtung sichtbar sind und in eben mit Wasser gesättigter Luft spontane Kondensation bewirken (E. Bloch [68]). Als günstigste Temperatur für die Kernbildung gibt Barus 13^0 an, bei der die Kernbildung ein Maximum aufweist. Unter 8^0 scheint die Kernbildung aufzuhören.

Die kondensationsfördernde Wirkung mancher physikalischer Prozesse ist wohl auf die Bildung chemisch wirksamer Substanzen zurückzuführen. In den folgenden Fällen kann an die Bildung von Ozon bzw. Stickoxyden, Säureanhydriden oder anderer hygroskopischer Substanzen gedacht werden.

1. Ultraviolettes Licht bildet bei genügender Intensität auch ohne Expansion Nebel in sauerstoffhaltigen Gasen, nicht in Wasserstoff (Wilson, Vincent (G. B.), Barkow). Die gebildeten Tröpfchen sind teils positiv, teils negativ geladen, teils ungeladen (Vincent). S. Sachs (133), der den Eintritt der Kondensation erst bei bestimmten, wenn auch kleinen Expansionen beobachtet, hält die Kerne für Molekelkomplexe, deren Radius etwa das 30fache des Molekelradius ist und die lediglich durch ihre Größe wirken. Nach den neueren Untersuchungen von Lenard und Ramsauer (130) ist diese Bildung großer Kerne an die Anwesenheit von Wasserdampf- und anderen Dampfspuren gebunden.

Hierher gehört auch die „aktinische Wolke“ von Tyndall (2), die bei der Einwirkung von Licht auf Dämpfe von Amylnitrit usw. entsteht.

2. Die Wirkung elektrischer Entladungen auf die Kondensation haben Helmholtz und Richarz, Bidwell, J. J. Thomson, C. T. R. Wilson, Campbell, Lemme, Barkow untersucht. Nur unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln tritt die Kondensation erst bei der den Ionen entsprechenden Übersättigung ein (Wilson, Campbell), im allgemeinen schon viel früher, selbst ohne Expansion (Barkow).

3. Flammen wirken im allgemeinen kräftig auf die Kondensation. Nicht wirksam sind die Flammen von reinem Alkohol und Äther

(Helmholtz). In der letztgenannten Flamme fehlen nach neueren Untersuchungen de Broglies (134) die langsamen Ionen. Die Bildung fester Verbrennungsprodukte fördert stets die Kondensation.

4. Daß Radiumemanation in feuchter Luft Nebel bildet ohne Übersättigung, ja selbst über verdünnter Schwefelsäure, hat Madame Curie (94, 104, 128) beobachtet. Bei reinem Wasser fehlt diese Wirkung in Kohlendioxyd, über Schwefelsäure tritt sie auch da ein. Sie wird ferner beobachtet bei Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Kampfer und Jod in Kohlendioxyd. Aktiniumemanation ist ebenfalls wirksam.

5. Auch die Nebelbildung in elektrolytisch oder auf anderem Wege frisch bereiteten Gasen ist hier anzuschließen, da diese Wirkung, wie H. A. Wilson (27) gezeigt hat, nicht lediglich durch die elektrische Ladung der Kerne bedingt ist, denn reines Wasser, fein zerstäubt, führt zwar Ladungen mit sich, die durch Schwefelsäure durchgesaugt werden können, das so behandelte Gas bildet aber bei Berührung mit Feuchtigkeit keinen Nebel, wie zerstäubte Lösungen dies tun. Townsend beobachtet Nebelbildung in elektrolytischem Sauerstoff aus Kalilauge und Schwefelsäurelösungen und in Wasserstoff aus Schwefelsäurelösungen. Auch die an der aktiven Elektrode des Wehnelt-Unterbrechers entwickelten Gase bilden Nebel (Nabl [42]).

6. Das Wesentliche dürfte wohl die Zerstäubung der Flüssigkeit sein. Die Wirkung zerstäubter Flüssigkeiten auf die Kondensation hat insbesondere Barus untersucht. Nach Melander (26) geben übersättigte Salzlösungen während des Kristallisierens und erhitzte Salzlösungen derartige Kerne.

Die Größe der Tröpfchen ist im allgemeinen kleiner als bei der nur bei hoher Übersättigung eintretenden Ionenkondensation und scheint in vielen Fällen bis unter die mikroskopische Sichtbarkeit herabzugehen. Townsend (G. B.) fand aus der Fallgeschwindigkeit für den Tropfenradius im elektrolytischen Sauerstoff $6{,}8-7{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm; bei Trocknung durch Schwefelsäure geht diese Größe, wie Bestimmungen der elektrischen Beweglichkeit ergaben, auf $12 \cdot 10^{-7}$ cm in O_2 und $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm in H_2 herab. Nach E. Bloch (68) ist die Beweglichkeit der „Phosphorionen“ im trockenen Zustande $1/200$ mm/sec-Volt/cm; dies gibt einen Radius (nach Stokes) von 12 $\mu\mu$. Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit geht die Beweglichkeit auf $1/1000$ mm/sec herab. Eine große Anzahl von Kernen verschiedenen Ursprungs (Zerstäubung, frisch bereitete Gase, Flammen) hat de Broglie (117) auf ihre elektrische Beweglichkeit untersucht und aus diesen Messungen den Radius von der Größenordnung 10 $\mu\mu$ gefunden. Die neueren Messungen an einzelnen

Teilchen nach Ehrenhaft haben eine große Verschiedenheit der Teilchengröße bei gleicher Entstehungsweise ergeben.

Auf diese Arbeiten, die in erster Linie eine Bestimmung der Ionenladung zum Ziele haben, soll ebenso wie auf die älteren derartigen Untersuchungen hier nicht eingegangen werden, da sie den Gegenstand eines eigenen Berichtes bilden sollen.

(Eingegangen 29. April 1911.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen, unselbständige Strömung.

K. Przibram, Ladungsbestimmung an Nebelteilchen. Phys. Ztschr. **12**, 62—63, 1911.

K. Przibram, Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen. Beiträge zur Frage des elektrischen Elementarquantums. II. Wien. Ber. **119**, 1719—1753, 1910.

E. Regener, Über Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen. (Zur Frage nach der Größe des elektrischen Elementarquantums.) Phys. Ztschr. **12**, 135—141, 1911.

R. A. Millikan u. **H. Fletcher,** Ursachen der scheinbaren Unstimmigkeiten zwischen neueren Arbeiten über *e*. Phys. Ztschr. **12**, 161—163, 1911.

L. Bloch, Recherches sur les actions chimiques et l'ionisation par barbotage. Thèse. 227 p., Paris 1910. Ann. chim. phys. **22**, 370—417, 1911.

De Broglie et **L. Brizard,** Sur la radiation du sulfate de quinine, ionisation et luminescence. C. R. **152**, 136—138, 1911.

M. Moulin, Recherches sur l'ionisation produite par les rayons α. Ann. chim. phys. **22**, 26—107, 1911.

R. T. Beatty, The ionisation of heavy gases by X-rays. Proc. Cambr. Soc. **16**, 46—47, 1910.

M. Moulin, Die Wiedervereinigung der in den Gasen von α-Strahlen erzeugten Ionen. Le Rad. **7**, 350—354, 1910.

L. Bloch, Über die Ionen und die neutralen Teilchen in frisch dargestellten Gasen. Le Rad. **7**, 354—362, 1910.

J. S. Townsend, The charges on ions in gases and some effects that influence the motion of negative ions. Proc. Roy. Soc. **85**, 25—29, 1911.

G. W. Todd, The mobility of the positive ion in gases at low pressures. Proc. Cambr. Soc. **16**, 21—25, 1910.

S. G. Lusby, The mobility of the positive flame ion. Proc. Cambr. Soc. **16**, 26—34, 1910.

F. Horton, The discharge of positive electricity from sodium phosphate heated in different gases. Proc. Cambr. Soc. **16**, 89—101, 1910.

F. Palmer jr., Volume ionisation produced by light of extremely short wave-length. Phys. Rev. **32**, 1—22, 1911.

W. Altberg, Neues aus dem Gebiete der aktinoelektrischen Erscheinungen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, Anhang 1—20, 1911.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** The normal and the selective photoelectric effect. Phil. Mag. **21**, 155—161, 1911.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Bemerkung über die lichtelektrischen Effekte an kolloidalen Alkalimetallen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 219—223, 1911.

C. Ramsauer u. **W. Hausser,** Über die aktinodielektrische Wirkung bei den Erdalkaliphosphoren; nach Versuchen von R. Oeder. Ann. d. Phys. **34,** 445—454, 1911.

St. Sachs, Messungen an Elektrizitätsträgern und Nebelkernen, welche durch ultraviolettes Licht in Gasen erzeugt werden. Ann. d. Phys. **34,** 469—498, 1911.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

F. W. Aston, The distribution of electric force in the Crookes dark space. Proc. Roy. Soc. **87,** 526—535, 1910.

G. Gehlhoff, Über die Glimmentladung und Emission der Alkalimetalldämpfe. Zweite Mitteilung. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 183—192, 1911.

L. A. Jones, Effect on the cathode fall in gases produced by the evolution of gas from the cathode. Phys. Rev. **32,** 328—340, 1911.

G. W. Nasmyth, Experiments in impact excitation. I. The characteristics of short arcs between metal electrodes. Phys. Rev. **32,** 39 bis 102, 1911.

A. Dufour, Rotation spontané et rotation dans un champ magnétique de l'arc à mercure. Observation du phénomène de Doppler. Ann. chim. phys. **22,** 282—296, 1911.

R. F. Earhart, The discharge of electricity through gases at various temperatures. Phys. Rev. **31,** 652—661, 1910.

A. Russell, The electric stress at which ionisation begins in air. Proc. Phys. Soc. London **23,** 86—97, 1910.

F. E. Nipher, New phenomena of electrical discharge. Science **33,** 151 bis 153, 1911.

J. Robinson, Electric dust figures. Phil. Mag. **21,** 268—270, 1911.

A. Righi, Sur l'action ionisante probable du champ magnétique. C. R. **152,** 250—252, 1911.

E. Bloch, Sur le potentiel de décharge dans le champ magnétique. C. R. **152,** 191—193, 1911.

L. Bloch, Le potentiel disruptif dans un champ magnétique. Journ. de phys. **1,** 194—208, 1911.

T. Collodi, La scarica intermittente attraverso in gas rarefatti, posti nel campo magnetico. Lincei Rend. **19,** 637—641, 1910.

3. Elektrische Strahlen.

A. Joffe, Das Magnetfeld der Kathodenstrahlen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43,** 7—13, 1911.

L. Dunoyer, Über die Bildung der Kathodenstrahlen. Le Rad. **7,** 300 bis 309, 1910.

J. Malassez, Recherches sur les rayons cathodiques. Thèse. 109 p., Paris 1910.

S. J. Allen, On the secondary β-radiation from solids and liquids. Phys. Rev. **32**, 201–210, 1911.

Gouy, Sur l'existence d'un élément périodique dans le rayonnement magnéto-cathodique. C. R. **152**, 241–242, 1911.

Gouy, Sur la structure périodique des rayons magnéto-cathodiques. C. R. **152**, 353–356, 1911.

T. Collodi, Misura della scarica portata dai raggi magnetici. Linc. Rend. **20**, 27–30, 1911.

H. von Dechend u. W. Hammer, Über positive Strahlen. Ber. d. naturf. Ges. Freiburg i. Br. **18**, 67–71, 1911.

H. von Dechend u. W. Hammer, Bemerkung zu der Mitteilung der Herren E. Gehrcke u. O. Reichenheim: Über das Dopplerspektrum der Wasserstoffkanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 203 bis 205, 1911.

H. v. Dechend u. W. Hammer, Bericht über die Kanalstrahlen im elektrischen und magnetischen Feld. Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 34–91, 1911.

J. J. Thomson, Rays of positive electricity. Phil. Mag. **21**, 225–249, 1911.

J. J. Thomson, A new method of investigating the positive rays. Proc. Cambr. Soc. **16**, 120, 1910.

J. Kutschewski, Notiz über Geschwindigkeitsänderung von Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **12**, 163–164, 1911.

J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Notiz über gerade Dispersion von Kanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 151–153, 1911.

4. Die Ionen in Metallen.

A. L. Bernoulli, Das Gesetz von Babo und die Elektronentheorie der metallischen Mischkristalle. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 213–218, 1911.

M. C. Benedicks, Polymorphie et résistance électrique du zinc. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **6**, Nr. 24, 1910.

W. Broniewsky, Sur les propriétés électriques des alliages aluminium magnesium. C. R. **152**, 85–87, 1911.

P. Müller, Die elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen im flüssigen Zustande. Metall. **7**, 730–740, 755–771, 1910.

H. von Martin, Beobachtungen an metallischen Leitern von sehr hohem Widerstand und elektronentheoretische Folgerungen. Phys. Ztschr. **12**, 41–48, 1911.

St. Lindeck, Über eine Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizienten und dem spezifischen Widerstand einiger Metalle, insbesondere von Kupfer. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 65–71, 1911.

St. Lindeck, Bemerkung zu der Mitteilung „Über eine Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizienten und dem spezifischen Widerstand einiger Metalle, insbesondere von Kupfer". Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 281 bis 282, 1911.

A. W. Smith, The Hall effect and some allied effects in alloys. Phys. Rev. **32**, 178–200, 1911.

5. Ionisation in Elektrolyten.

W. Plotnikow, Elektrizitätsleitung nichtwässeriger Lösungen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, chem. T., 1596—1604, 1910.

K. Jellinek, Über die Leitfähigkeit und Dissoziation von Natriumhydrosulfit und hydroschwefliger Säure im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffverbindungen. Ein Beitrag zur Dissoziation ternärer Elektrolyse. Ztschr. f. phys. Chem. **76**, 257—354, 1911.

G. N. Lewis, The theory of the determination of transference numbers by the method of moving boundaries. Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 862 bis 869, 1910.

K. G. Falk, Überführungsversuche mit Thallosulfat und Bleinitrat. Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1555—1571, 1910.

R. Cegielsky, Über das Sieden von Elektrolyten bei Stromdurchgang. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 227—248, 1911.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

N. Bjerrum, Über die Gültigkeit der Planckschen Formel für das Diffusionspotential. Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 58—61, 1911.

E. Cohen, Die Berechnung elektromotorischer Kräfte aus thermischen Größen. Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 143—145, 1911.

F. Halla, Zur thermodynamischen Berechnung elektromotorischer Kräfte. II. Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 179—182, 1911.

T. R. Rosebrugh and **W. L. Miller,** Mathematical theory of the changes of concentration at the electrode brought about by diffusion and by chemical reaction. Journ. phys. chem. **14**, 816—884, 1910.

H. Horrocks, Über die elektromotorische Kraft konzentrierter Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln. Diss. Erlangen 1909. 58 S.

J. Boerema, Die elektromotorische Kraft des Weston-Normalelements. Versl. Amsterdam **19**, 621—629, 1910.

R. de Baillehache, Sur une nouvelle détermination de la force électromotrice de l'élément Weston normal. (Recherches du Prof. H. Haga et du Dr. J. Boerema.) Arch. sc. phys. et nat. **31**, 185—208, 1911.

R. Beutner, Einige Versuche mit Gaselementen unter Strom bei hohen Temperaturen. Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 91—93, 1911.

G. N. Lewis and **C. L. von Ende,** The potential of the thallium electrode. Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 732—741, 1910.

G. N. Lewis and **Ch. A. Kraus,** The potential of the sodium electrode. Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1459—1468, 1910.

E. Cohen, Zur Thermodynamik der Normalelemente. (Fünfte Mitteilung.) Ztschr. f. phys. Chem. **76**, 75—78, 1911.

P. J. H. van Ginneken, Das Merkurosulfat als Depolarisator im Weston- und Clarkschen Normalelement. Ztschr. f. phys. Chem. **75**, 687 bis 709, 1911.

W. Peller, Neuerungen an galvanischen Elementen. Elektrochem. Ztschr. **17**, 340—342, 1911.

J. F. Spencer, Über eine Elektrode dritter Art zur Messung der Potentiale des Thalliumions. Ztschr. f. phys. Chem. **76**, 360—366, 1911.

F. Michaud, Sur les piles de gravitation. Journ. de phys. 1, 123—127, 1911.

E. Grave, Die Passivität der Metalle. Jahrb. d. Rad. u. El. 8, 91—174, 1911.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

F. Ehrenhaft, Über die Frage nach der atomistischen Konstitution der Elektrizität. Phys. Ztschr. **12**, 94—104, 1911.

K. Przibram, Ladungsbestimmung an Nebelteilchen. Phys. Ztschr. **12**, 62—63, 1911.

K. Przibram, Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen. Beiträge zur Frage des elektrischen Elementarquantums. II. Wien. Ber. **119**, 1719—1753, 1910.

E. Regener, Über Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen. (Zur Frage nach der Größe des elektrischen Elementarquantums.) Phys. Ztschr. **12**, 135—141, 1911.

R. A. Millikan u. **H. Fletcher**, Ursachen der scheinbaren Unstimmigkeiten zwischen neueren Arbeiten über *e*. Phys. Ztschr. **12**, 161—163, 1911.

L. Silberstein, Über die gegenseitige Masse kugelförmiger Elektronen. Phys. Ztschr. **12**, 87—91, 1911.

A. Korn, L'état hélicoïdal de la matière électrique; hypothèses nouvelles pour expliquer mécaniquement les phénomènes électromagnétiques. C. R. **152**, 306—309, 1911.

A. Korn, Weiterführung eines mechanischen Bildes der elektromagnetischen Erscheinungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 249—256, 1911.

L. P. Moore, On the recent theories of electricity. Phil. Mag. **21**, 196 bis 218, 1911.

L. de la Rive, Sur le principe de Maxwell dans l'électrodynamique de l'élement. Arch. sc. phys. et nat. **31**, 118—123, 209—210, 1911.

R. C. Tolman, Note on the derivation from the principle of relativity of the fifth fundamental equation of the Maxwell-Lorentz theory. Phil. Mag. **21**, 296—301, 1911.

S. B. Mc Laren, Hamilton's equations and the partition of energy between matter and radiation. Phil. Mag. **21**, 15—26, 1911.

A. Jaffe, Zur Theorie der strahlenden Energie. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 410—424, 1910.

M. Planck, Eine neue Strahlungshypothese. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 138—148, 1911.

J. Trowbridge, A new emission theory of light. Sill. Journ. **31**, 51—54, 1911.

G. Sagnac, Les systèmes optiques en mouvement et la translation de la terre. C. R. **152**, 310—313, 1911.

A. V. Bäcklund, Zur Theorie der Fluoreszenz. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **6**, Nr. 27, 1910.

E. Koch, Nachweis der magnetischen Wirkung der dielektrischen Verschiebungsströme in ruhenden Dielektrizis. Diss. Marburg 1910. 56 S.

T. H. Havelock, Optical dispersion: An analysis of its actual dependence upon physical conditions. Proc. Roy. Soc. **84**, 492—523, 1910.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

D. Dobroserdow, Untersuchungen der Dielektrizitätskonstante von organischen Verbindungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und ihrem Bau. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, chem. T., 73—130, 1911.

W. Voigt, Konzentrationsänderungen der Lösung eines magnetisierbaren Salzes in einem inhomogenen Magnetfelde. Nach Beobachtungen von C. Statescu. Gött. Nachr. 545—553, 1910.

P. Pascal, Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution. Bull. soc. chim. **9**, 6—12, 79—84, 134—139, 1911.

A. E. Oxley, On the magnetic susceptibilities of certain compounds. Proc. Cambr. Soc. **16**, 102—111, 1910.

F. Richarz, Über den Magnetismus von Legierungen. Phys. Ztschr. **12**, 151—158, 1911.

D. Owen, Curie's work on magnetism. Electrician **66**, 499—502, 1911.

W. P. Roop, Eine neue Methode für Untersuchungen über die magnetische Permeabilität der Gase. Phys. Ztschr. **12**, 48—56, 1911.

W. P. Roop, Die magnetischen Eigenschaften der Flammen. Phys. Ztschr. **12**, 56, 1911.

P. Weiss, Sur la rationalité des rapports des moments magnétiques des atomes et un nouveau constituant universel de la matière. C. R. **152**, 187—189, 1911.

P. Weiss, Sur la grandeur du magnétisation déduite des coefficients d'aimantation des solutions des sels de fer. C. R. **152**, 367—369, 1911.

P. Weiss et **G. Foëx,** Étude de l'aimantation des corps ferromagnétiques au dessus du point de Curie. Arch. sc. phys. et nat. **31**, 5—19, 89 bis 117, 177—182, 1911.

P. Weiss, Sur une propriété nouvelle de la molécule magnétique. C. R. **152**, 79—81, 1911.

E. Gumlich u. **W. Rogowsky,** Die Messung der Permeabilität des Eisens bei sehr kleinen Feldstärken („Anfangspermeabilitäten“). Ann. d. Phys. **34**, 235—257, 1911.

A. A. Knowlton, Preparation and properties of the Heusler alloys. Phys. Rev. **32**, 54—68, 1911.

P. Gnesotto e M. Binghinotto, Costanti magnetiche di leghe debolmento magnetiche. Cim. **20**, 334—441, 1910.

G. Ercolini, Sulle variazioni magnetiche prodotte nel ferro delle deformazioni. Cim. **20**, 317—340, 1910.

A. D. Ross, Sur les propriétés singulières de certains alliages ternaires de cuivre. Journ. de phys. **1**, 117—123, 1911.

S. R. Williams, A study of the Joule and Wiedemann magneto-strictive effects in steel tubes. Phys. Rev. **32**, 281—296, 1911.

R. A. Houstoun, On magnetostriction. Phil. Mag. **21**, 78—83, 1911.

E. A. Owen, The change of resistance of nickel and iron wires placed longitudinally in strong magnetic fields. Phil. Mag. **21**, 122—130, 1911.

J. G. Gray and **A. D. Ross**, On magnetic testing. Phil. Mag. **21**, 1—11, 1911.

A. D. Ross and **R. C. Gray**, On the magnetism of the copper-manganese-tin alloys under varying thermal treatment. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **31**, 85—99, 1910.

F. Hirschauer, Die Permeabilität des Eisens bei Magnetisierung durch technische Wechselströme. Diss. Techn. Hochschule München 1910.

S. Guggenheim, The magnetic properties of iron alloys and their uses in alternate-current design. Electrician **66**, 539—540, 1911.

O. Bonazzi, Misura della permeabilità del ferro nel campo magnetico delle scariche oscillatorie. Cim. **20**, 361—383, 1910.

9. Thermische Strahlung, Absorption, Emission und Dispersion fester und flüssiger Körper.

J. Parmentier, Vérification de la loi de Stefan-Boltzmann au moyen d'un four Meker. Ann. chim. phys. **22**, 417—427, 1911.

Ch. Fery et **M. Drecq**, Sur la constante du rayonnement. C. R. **152**, 590 bis 592, 1911.

W. W. Coblentz, Eine Eigentümlichkeit spektraler Energiekurven. Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 1—5, 1911.

M. Born u. **R. Ladenburg**, Über das Verhältnis von Emissions- und Absorptionsvermögen bei stark absorbierenden Körpern. Phys. Ztschr. **12**, 198—202, 1911.

T. Royds, The reflective power of lamp- and platinum-black. Phil. Mag. **21**, 167—172, 1911.

M. v. Pirani, Notiz über das Absorptionsvermögen der Auermasse. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 26, 1911.

O. Reinkober, Über Absorption und Reflexion ultraroter Strahlen durch Quarz, Turmalin und Diamant. Ann. d. Phys. **34**, 343—372, 1911.

H. Rubens, Über langwellige Reststrahlen des Kalkspats. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 102—110, 1911.

L. R. Ingersoll, The dispersion of metals in the infra-red spectrum. Astrophys. Journ. **32**, 265—290, 1910.

E. Liebreich, Über die Veränderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur im ultraroten Gebiete bei Steinsalz, Sylvin und Fluorit. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1—18, 1911.

F. L. Cooper, The absorption in the red of the acetate, nitrate und sulphate of cobalt. Astrophys. Journ. **32**, 309—312, 1910.

A. Lampa, Farbe und Teilchengröße von kolloidalen Goldlösungen. Wien. Ber. **119**, 1565—1570, 1910.

H. C. Jones and **W. W. Strong**, The absorption spectra of certain salts of cobalt, erbium, neodymium and uranium as affected by temperature and by chemical reagents. Amer. Chem. Journ. **45**, 1—36, 113—159, 1911.

O. Ruff, Über die Lichtdurchlässigkeit von Gemischen mehrerer lichtabsorbierender Stoffe. (Nachweis neuer Molekülarten auf spektrometrischem Wege.) Ztschr. f. phys. Chem. **76**, 21—57, 1911.

D. Vorländer u. **M. E. Huth,** Über den Charakter der Doppelbrechung flüssiger Kristalle. Ztschr. f. phys. Chem. **75,** 641—650, 1911.

C. Schell, Photographisch-photometrische Absorptionsmessungen an Jodsilber im ultravioletten Spektrum. Diss. Leipzig 1910. 65 S.

O. Wiener, Zur Theorie der Refraktionskonstanten. Leipz. Ber. Math. Cl. **62,** 256—277, 1910.

F. Schwers, La densité et l'indice de réfraction des solutions. Nouvelles contributions à l'étude des solutions. Journ. chim. phys. **9,** 15—100, 1911.

L. Tschugaeff et **A. Ogorodnikoff,** Sur la dispersion anomale des corps colorés et actifs. Ann. chim. phys. **22,** 137—144, 1911.

St. Kreutz, Piezooptisches Verhalten von Salmiak. Krak. Anz. 1911, 118 bis 122.

P. Walden, Revue sur l'inversion optique des composés organiques. („Inversion de Walden.") Journ. chim. phys. **9,** 160—197, 1911.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

J. de Kowalski et **J. de Dzierzbicki,** Influence des groupements fonctionels sur le spectre de phosphorescence progressive. C. R. **152,** 83 bis 85, 1911.

B. Wanach, Über Fluoreszeinlösungen. Prometheus **22,** 245—246, 1911; mit Zusatz von O. N. Witt, ebenda S. 246—247.

J. H. Kastle, A study of orthoaminoparasulphobenzoic acid with special reference to its fluorescence. Amer. Chem. Journ. **45,** 58—78, 1911.

De Broglie et **L. Brizard,** Sur la radiation du sulfate de quinine, ionisation et luminescence. C. R. **152,** 136—138, 1911.

A. Odenscrants, Luminescence spectra of fluorites. I. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **6,** Nr. 27, 1910.

J. Becquerel, Sur la durée de la phosphorescence des sels d'uranyle. C. R. **152,** 511—513, 1911.

E. L. Nichols and **E. Merritt,** Studies in luminescence. XV. On fluorescence and phosphorescence between +20° and —190°. Phys. Rev. **32,** 38—53, 1911.

C. A. Pierce, Studies in thermoluminescence. IV. The distribution of light in the luminescence spectrum of Sidot blende. Phys. Rev. **32,** 115—125, 1911.

A. C. G. Egerton, Triboluminescence of uranium. Nat. **85,** 308, 1911.

H. E. Ives, Further studies of the firefly. Phys. Rev. **31,** 637—651, 1910.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

P. Weiss, Une idée de Walther Ritz sur les spectres de bandes. C. R. **152,** 585—588, 1911.

E. Gehrcke u. **O. Reichenheim,** Über das Dopplerspektrum der Wasserstoffkanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 111—118, 1911.

J. Stark, Bemerkungen über die Intensitätsverteilung im Dopplereffekt von Kanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 203—205, 1911.

G. Gehlhoff, Über die Glimmentladung und Emission der Alkalimetalldämpfe. Zweite Mitteilung. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 183—192, 1911.

R. J. Strutt, The afterglow of electric discharge in nitrogen. Nat. 85, 439 bis 440, 1911.

E. O'Connor, Über das Spektrum des Poulsenschen Lichtbogens. Phys. Ztschr. **12**, 196—198, 1911.

F. Paschen, Erweiterung der Seriengesetze der Linienspektra auf Grund genauer Wellenlängenmessungen im Ultrarot. Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 174—186, 1911.

W. H. Julius, Sur l'explication des spectrohéliogrammes et des déplacements des raies spectrales et sur la diffusion anomale de la lumière. Arch. Néerl. **15**, 417—428, 1911.

W. H. Julius, Selective absorption and anomalous scattering of light in extensive masses of gas. Proc. Amsterdam **13**, 881—903, 1911.

R. W. Wood, Über die Schwächung der Fluoreszenz von Jod- und Bromdampf durch andere Gase. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 72—77, 1911; Phil. Mag. **21**, 309—313, 1911.

J. Franck u. **R. W. Wood,** Über die Beeinflussung der Fluoreszenz von Jod- und Quecksilberdampf durch Beimengungen von Gasen mit verschiedener Affinität zum Elektron. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 78—83, 1911; Phil. Mag. **21**, 314—318, 1911.

R. W. Wood u. **J. Franck,** Über die Überführung des Resonanzspektrums der Jodfluoreszenz in ein Bandenspektrum durch Zumischung von Helium. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 84—87, 1911; Phys. Ztschr. **12**, 81—83, 1911.

R. W. Wood and **J. Franck,** Transformation of a resonance spectrum into a band spectrum by presence of helium. Phil. Mag. **21**, 265—268, 1911.

R. W. Wood, The resonance spectra of iodine. Phil. Mag. **21**, 261—265, 1911.

H. Kayser, Zur Spektroskopie des Sauerstoffs. Ann. d. Phys. **34**, 498 bis 504, 1911.

E. J. Evans, The absorption spectrum of bromine at high temperatures. Astrophys. Journ. **32**, 291—299, 1910.

P. Wolter, Über die ultraviolettten Banden des Kohlenoxydspektrums. 31 S., Diss. Bonn 1911.

M. La Rosa, Sullo spettro della luce che accompagna il riscaldamento elettrico di un bastonico di carbone. Cim. **20**, 341—353, 1910.

M. La Rosa, Über das Spektrum des die elektrische Erhitzung eines Kohlestäbchens begleitenden Lichtes. Ann. d. Phys. **34**, 222—234, 1911.

C. C. Trowbridge, Measurements of the rate of decay of gas phosphorescence. Phys. Rev. **32**, 129—151, 1911.

H. Rubens u. **O. v. Baeyer,** Über eine äußerst langwellige Strahlung des Quecksilberdampfes. Berl. Ber. 1911, 339—345.

A. de Gramont, Sur les spectres de dissociation et sur leurs propriétés générales. Journ. de phys. **1**, 169—178, 1911.

P. V. Bevan, Dispersion in vapours of the alkali metals. Proc. Roy. Soc. **85**, 58—76, 1911.

H. Lunelund, Über die Struktur einiger Spektrallinien und ihren Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern. Ann. d. Phys. **34**, 505—542, 1911.

M. Glagelew, Zur Frage nach dem feinsten Bau der Spektrallinien des Quecksilbers. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 450—461, 1910.

P. P. Koch, Über die Messung der Intensitätsverteilung in Spektrallinien. I. Mit Anwendungen auf Interferenzspektroskopie. Zum Teil gemeinsam mit Anton Ernst Weber. Ann. d. Phys. **34**, 377—444, 1911.

H. Brotherus, Photometrische Untersuchung der Struktur einiger Spektrallinien. Phys. Ztschr. **12**, 193—196, 1911.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

J. Cabannes, Über die elektrische Doppelbrechung homogener Flüssigkeiten. — Untersuchungen über absolute Verzögerungen. Le Rad. **7**, 364 bis 366, 1910.

H. Lunelund, Über die Struktur einiger Spektrallinien und ihren Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern. Ann. d. Phys. **34**, 505—542, 1911.

A. Dufour, Sur la comparaison des écarts des doublets magnétiques observés parallèlement ou perpendiculairement au champ magnétique. Journ. de phys. **1**, 89—104, 1911.

P. Zeeman and **B. Winawer,** The magnetic separation of absorption lines in connection with sun-spot spectra. Astrophys. Journ. **32**, 329—362. 1910.

P. Zeeman et **B. Winawer,** La décomposition magnétique des raies d'absorption et son rapport avec le spectre des taches solaires. Arch. Néerl. **15**, 453—487, 1911.

H. B. van Bilderbeek-van Meurs, La décomposition magnétique des raies du spectre ultraviolet du fer. Arch. Néerl. **15**, 353—395, 1911.

J. Becquerel, Sur l'effet magnéto-optique de sens positif présenté par les bandes de phosphorescence du rubis et de l'émeraude et sur les relations entre l'emission et l'absorption dans un champ magnétique. C. R. **151**, 1344—1347, 1910.

J. Becquerel, Sur les modifications magnétiques des bandes de phosphorescence et d'absorption du rubis et sur une question fondamentale de magnétooptique. C. R. **152**, 183—186, 1911.

A. Cotton et **H. Mouton,** Sur la biréfringence magnétique des liquides purs. Comparaison avec le phénomène électro-optique de Kerr. Journ. de phys. **1**, 5—52, 1911.

E. Darmois, Recherches sur la polarisation rotatoire naturelle et la polarisation rotatoire magnétique. Ann. chim. phys. **22**, 247—281, 1911.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

J. A. Crowther, On the distribution of the secondary Röntgen radiations round the radiator. Proc. Cambr. Soc. **16**, 112—120, 1910.

J. A. Crowther, On the energy and distribution of scattered Röntgen radiation. Proc. Roy. Soc. **85**, 29—43. 1911.

Ch. G. Barkla and **T. Ayres,** The distribution of secondary X-rays and the electromagnetic pulse theory. Phil. Mag. **21**, 270—278, 1911.

H. Guilleminot, Sur les rayons de Sagnac. C. R. **152**, 595—598, 1911.

A. S. Russell and **F. Soddy,** The γ-rays of thorium and actinium. Phil. Mag. **21**, 130—154, 1911.

R. T. Beatty, The ionisation of heavy gases by X-rays. Proc. Cambr. Soc. **16**, 46—47, 1910.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

C. Schmidt, Studien über das periodische System. Ztschr. f. phys. Chem. **75**, 651—664, 1911.

F. H. Loring, Atomgewichtsbeziehungen. Phys. Ztschr. **12**, 107—112, 1911.

F. H. Loring, Physical properties of inactive gases. Chem. News **103**, 71—72, 1911.

B. K. Emerson, Helix chemica. A study of the periodic relations of the elements and their graphic representation. Amer. Chem. Journ. **45**, 160 bis 210, 1911.

E. C. C. Baly, Theorie der geometrischen und Stereo-Isomerie. Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 211—217, 1911.

D. Dobroserdow, Untersuchungen der Dielektrizitätskonstante von organischen Verbindungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und ihrem Bau. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, chem. T., 73—130, 1911.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

A. Makowetzky, Über die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure und Ammoniak bei der Glimmbogenentladung, unter Verwendung von Wasser als einer Elektrode. Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 217—239, 1911.

P. Sabatier, Sur un procédé pour faire réagir deux corps dans l'arc électrique. C. R. **151**, 1328, 1910.

H. v. Dechend u. W. Hammer, Spezifische chemische Wirkungen von Kanalstrahlen verschiedener Elemente. Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. **18**, 127—132, 1910; Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 235—238, 1911.

A. W. Ewell, Formation of ozone. Remarks on the paper of D. H. Kabakjian. Phys. Rev. **32**, 215, 1911.

W. P. Jorissen u. W. H. Woudstra, Über die Wirkung von Radiumstrahlen auf Kolloide. Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Koll. **8**, 8—11, 1911.

E. Ph. Perman, The direct action of radium on ammonia. Journ. chem. soc. **99**, 132—135, 1911.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

S. Dushman, The behavior of copper anodes in chloride solutions. Journ. phys.-chem. **14**, 885—908, 1910.

K. Jellinek, Über das elektrolytische Potential von Hydrosulfitreaktionen. Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 157—176, 1911.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

Chr. Winther, Über die optische Sensibilisierung. Ztschr. f. wiss. Photogr. **9**, 205—228, 1911.

Chr. Winther, Zur Theorie der Farbenempfindlichkeit. Ztschr. f. wiss. Photogr. **9**, 229—237, 1911.

L. Bruner u. **S. Czarnecki,** Photokinetik der Bromsubstitution. I. Teil. Der Verlauf der Lichtreaktion. Krak. Anz. 1910, 516—559.

L. Bruner u. **Z. Lahocinski,** Photokinetik der Bromsubstitution. II. Teil. Der Verlauf und die Faktoren der photochemischen Nachwirkung. Krak. Anz. 1910, 560—593.

S. Salibill, Über die Wirkung des Lichtes auf die Bromierung der tertiären Ortho- und Para-Butyltoluole und die Chlorierung des tertiären Butylbenzols und Ortho-Butyltoluols. Krak. Anz. 1910, 606—608.

St. Sachs, Messungen an Elektrizitätsträgern und Nebelkernen, welche durch ultraviolettes Licht in Gasen erzeugt werden. Ann. d. Phys. **34**, 469—497, 1911.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Principaux types de photolyse des composés organiques par les rayons ultraviolets. C. R. **151**, 1349—1352, 1910.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Photolyse des acides à fonction complexe par les rayons ultraviolets. Action des sels d'uranium comme catalyseurs lumineux. C. R. **152**, 262—265, 1911.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Action comparée des rayons ultraviolets sur les composés organiques à structure linéaire et à structure cyclique. Étude des sels minéraux en solution aqueuse. C. R. **152**, 376—378, 1911.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** La nitrification par les rayons ultraviolets. C. R. **152**, 522—224, 1911.

H. Bierry, V. Henri et **A. Ranc,** Action des rayons ultraviolets sur la glycérine. C. R. **152**, 535—536, 1911.

J. Pougnet, Action of ultraviolet rays in accelerating chemical reactions and in modifying a state of false equilibrium. Journ. Pharm. Chem. **11**, 540—543, 1910.

A. Guntz et **J. Minguin,** Contribution à l'étude des radiations ultraviolettes. C. R. **152**, 372—373, 1911.

P. A. Dangeard, L'action de la lumière sur la chlorophylle. C. R. **151**. 1386—1388, 1910.

G. Kaßner, Über die Oxydation des Bleioxyds unter dem Einfluß des Lichtes und der Luft. Beitrag zur chemischen Wirkung des Lichtes. Arch. f. Pharm. **249**, 22—30, 1912.

J. Stark, Bemerkungen über das photographische Schwärzungsgesetz. Herrn P. P. Koch zur Antwort. Phys. Ztschr. **12**, 104—107, 1911.

A. P. H. Trivelli, Ostwalds Gesetz der Umwandlungsstufen und die photochemische Zersetzung der Silberhaloide. Ztschr. f. wiss. Photogr. **9**, 185—187, 1911.

A. P. H. Trivelli, Über die Natur der Schaumschen Substanz *B*. Ztschr. f. wiss. Photogr. **9**, 187—193, 1911.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

J. Danne, Über die Notwendigkeit, einen internationalen Radiumstandard zu schaffen. Le Rad. **7**, 221, 1910.

O. Hahn, Nomenklatur und Radiumstandard. Phys. Ztschr. **12**, 141—143, 1911.

A. Jaboin, Einheiten für die Messung des Radiums und der Radioaktivität. Journ. Pharm. et Chim. **2**, 494—498, 1910.

P. Lenard, Über die radioaktiven Messungen und Einheiten. Le Rad. **7**, 222, 1910.

L. Meitner, Vorträge aus dem Gebiet der Radioaktivität. Phys. Ztschr. **12**, 147—151, 1911.

P. Gruner, Über die Theorie der radioaktiven Umwandlungen. Le Rad. **7**, 228—229, 1910.

H. Mitchell, Note on the ratios which the amounts of substances in radioactive equilibrium bear to one another. Phil. Mag. **21**, 40—42, 1911.

W. H. Bragg, Radioactivity as a kinetic theory of a fourth state of matter. Nat. **85**, 491—494, 1911.

J. Joly, Radiumaktivität und Geologie. Le Rad. **7**, 230—231, 1910.

S. Loewenthal, Über Meßmethoden und Einheiten in der biologischen Radiumforschung. Phys. Ztschr. **12**, 143—147, 1911.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

H. H. Poole, On the rate of evolution of heat by pitchblende. Phil. Mag. **21**, 58—62, 1911.

H. Pettersson, Contributions à la connaissance du dégagement de chaleur du radium. Arkiv för Mat., Astron. och Fys. **6**, Nr. 26, 1910.

A. S. Russell and **F. Soddy,** The γ-rays of thorium and actinium. Phil. Mag. **21**, 130—154, 1911.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

A. O. Rankine, On the relation between viscosity and atomic weight for the inert gases; with its application to the case of radium emanation. Phil. Mag. **21**, 45—53, 1911.

A. Laborde, Über die Kondensation der Radiumemanation. Le Rad. **7**, 294—295, 1910.

R. W. Gray and **W. Ramsay,** The density of niton („radium emanation") and the disintegration theory. Proc. Roy. Soc. **87**, 536—550, 1910.

R. W. Gray u. **W. Ramsay,** Die Dichte des Nitons („Radiumemanation") und die Zerfallstheorie. Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 5—23, 1911.

J. Satterly, The radium content of salts of potassium. Proc. Cambr. Soc. **16**, 67—70, 1910.

De Forcrand, Sur quelques propriétés chimiques propables du radium et de ses combinaisons. C. R. **152**, 66—69, 1911.

A. F. Kovářik, Bemerkung über den Wert der Zerfallsperiode des *Act C.* Phys. Ztschr. **12**, 83, 1911.

B. Szilard, Die chemischen Reaktionen der radioaktiven Elemente. Le Rad. **7**, 229—230, 366—372, 1910.

F. Soddy, Versuche zur Berechnung der Periode des Ioniums. Le Rad. **7**, 295—300, 1910.

B. B. Boltwood, Report on the separation of ionium and actinium from certain residues an the production of helium by ionium. Proc. Roy. Soc. **85**, 77—81, 1911.

C. Auer v. Welsbach, Über die chemische Untersuchung der Aktinium enthaltenden Rückstände der Radiumgewinnung. Ztschr. f. anorg. Chem. **69**, 353—391, 1911.

F. Soddy, The chemistry of mesothorium. Journ. chem. soc. **99**, 72—83, 1911.

E. M. Wellisch, Über die Vorgänge beim Transport des aktiven Niederschlages. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 159—171, 1911.

E. Sarasin u. **Th. Tommasina,** Action de faibles élévations de température sur la radioactivité induite. C. R. **152**, 434—436, 1911.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

W. Marckwald u. **A. S. Russell,** Über den Radiumgehalt einiger Uranerze. Chem. Ber. **44**, 771—775, 1911.

A. L. Fletcher, The radioactivity of the Leinster Granite. Phil. Mag. **21**, 102—111, 1911.

E. H. Büchner, Investigations on the radium content of rocks. II. Proc. Amsterdam **13**, 818—819, 1911.

A. Lacroix, Les minéraux à Madagascar. C. R. **152**, 559—564, 1911.

P. Viereck, Über die Radioaktivität einiger Gesteinsarten und deren Verwitterungsprodukte. 37 S. Diss. Halle 1910.

K. W. F. Kohlrausch, Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität. XLIII. Über Radiuminduktionen in der Atmosphäre. Wien. Ber. **119**, 1577—1604, 1910.

J. Schünemann, Untersuchungen über den elektrischen Zustand der Luft in Höhlen und Kellern. Phys. Ztschr. **12**, 64, 1911.

A. S. Eve, On the ionisation of the atmosphere due to radioactive matter. Phil. Mag. **21**, 26—40, 1911.

J. Stérba, Über die Radioaktivität der Teplitz-Schönauer Quellensedimente. Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 23—34, 1911.



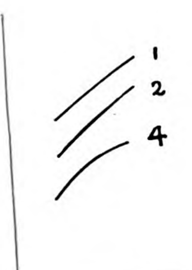
Fig. 5.



Fig. 14.



Fig. 8.



Schlüssel zu Fig. 13.

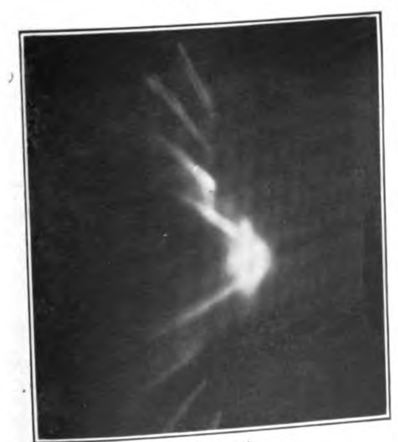
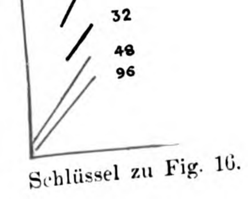


Fig. 11.



Schlüssel zu Fig. 16.

J. J. Thomson, Strahlen positiver Elektrizit

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

8. Band. Jahr 1911. Heft 3.

Originalabhandlungen.

Die chemische Einzelwirkung und die chemische Gesamtwirkung der α- und der β-Strahlen.

Von **Francis L. Usher.**

(Mit 2 Figuren.)

Bekanntlich läßt sich eine beträchtliche Anzahl chemischer Veränderungen durch die vom Radium und von seiner Emanation ausgehenden Strahlungen herbeiführen. Bisher ist jedoch der Anteil der α- und der β-Strahlen für sich an dieser Wirkung noch nicht bestimmt worden. Es ist aus vielen Gründen wünschenswert, zu wissen, in welchem Verhältnis jede dieser Strahlenarten an der Wirkung beteiligt ist. Von diesen Gründen sei erwähnt die Möglichkeit, bei einer gegebenen chemischen Wirkung zwischen einem elektrischen Mechanismus und einem solchen von der Art eines einfachen Zusammenstoßes zu unterscheiden. Herr A. T. Cameron hat in diesem Institut einige Experimentaluntersuchungen ausgeführt, die im Zusammenhange mit diesem Problem stehen. Er war indessen genötigt, England vor Beendigung dieser Arbeit zu verlassen. Unter diesen Verhältnissen hat Sir William Ramsay angeregt, daß die Arbeit dort wieder aufgenommen werden möchte, wo Herr Cameron sie hatte liegen lassen. Die vorliegende Arbeit nun beschreibt die dabei gewonnenen Ergebnisse. Die gesamten Ergebnisse der ganzen Vorarbeiten sind mir in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt worden, und ich bin daher in der Lage gewesen, zu Anfang gewisse Fehlerquellen auszuschalten, die dabei hervorgetreten waren.

Die besondere chemische Reaktion, die Herr Cameron für seine Versuche gewählt hat, und die ich bei den in der vorliegenden Arbeit zu beschreibenden Versuchen benutzt habe, war die Zersetzung von flüssigem Wasser. Diese Reaktion ist besonders geeignet, und zwar

zunächst deshalb, weil die Anzahl möglicher Verbindungen auf drei beschränkt ist, von denen zwei leicht zu messen sind, während man die dritte — je nach den Versuchsbedingungen — entweder berücksichtigen oder vernachlässigen kann. Diese Reaktion ist zweitens deshalb besonders gut geeignet, weil man die Konzentration des Wassers im Vergleich zu jener der angewandten radioaktiven Substanz hinreichend groß machen kann, um die Nutzbarmachung des gesamten wirksamen Anteiles der letzteren zu gewährleisten, ohne die Größe des Gefäßes unnötig steigern zu müssen; die übermäßige Größe des Gefäßes ist eben ein Nachteil, der sich bei Verwendung eines Gases nicht vermeiden läßt.

Wenn man Radiumemanation in Wasser löst, so wird das Wasser in der Hauptsache in Wasserstoff und Sauerstoff und in geringerem Maße in Wasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd zerlegt. Gleichzeitig findet in der gasförmigen Phase eine Wiedervereinigung statt. Den Anteil der α- und der β-Strahlung an der Wirkung hat Cameron aus der in beiden Fällen gebildeten Menge Wasserstoffsuperoxyd abgeleitet. Hier war indessen für den Fall der vereinigten Strahlungen — das heißt für den Fall, wo die Emanation selbst in dem Wasser gelöst war — eine Korrektur erforderlich, weil ein gewisser Bruchteil der Emanation in der gasförmigen Phase vorhanden war. Durch Veränderung der Volumina der flüssigen und der gasförmigen Phase bei verschiedenen Versuchen wurden mehrere Paare von Gleichungen gewonnen, und aus diesen wurde der Löslichkeitskoeffizient berechnet. Die Übereinstimmung zwischen den so gewonnenen Werten war mangelhaft, und die Fehlerquelle, die hierfür hauptsächlich verantwortlich war, war vermutlich der unbekannte Faktor, der durch den Einfluß der Glaswandungen des Gefäßes auf die in der gasförmigen Phase vor sich gehende Wiedervereinigung hineingebracht wird. Aus diesem Grunde habe ich die weiter unten zu beschreibende Methode ersonnen, durch welche das Auftreten einer gasförmigen Phase in irgendeinem Stadium des Versuches verhindert werden soll. Ferner habe ich die Einzelwirkung der beiden Strahlenarten nicht durch die in jedem Falle gebildete Wasserstoffsuperoxydmenge gemessen, sondern durch die Menge des elektrolytischen Gases, da von diesem dreißig- bis vierzigmal soviel erzeugt wird wie von jenem.

Versuchsmethode.

Der Apparat, den ich benutzte, um die Wirkung der β- Strahlen für sich allein zu messen, ist in Fig. 1 skizziert. Er bestand aus

einem zylindrischen Gefäße *A* von etwa 100 cm³ Fassungsvermögen, in das ein dünnwandiges Kapillarrohr *B* eingeschmolzen war. Zwischen dem äußeren Gefäße und dieser Kapillaren bestand keine Verbindung. Die Kapillare bildete das obere Ende einer Vorrichtung, die zur Aufnahme einer bestimmten Menge mit Wasserstoff vermischter Radiumemanation bestimmt war, und zwar wurde die Emanation zunächst vom Wasserstoff dadurch befreit, daß sie gefroren wurde, während der Wasserstoff fortgepumpt wurde; dann wurde sie in die Kapillare hinauf-

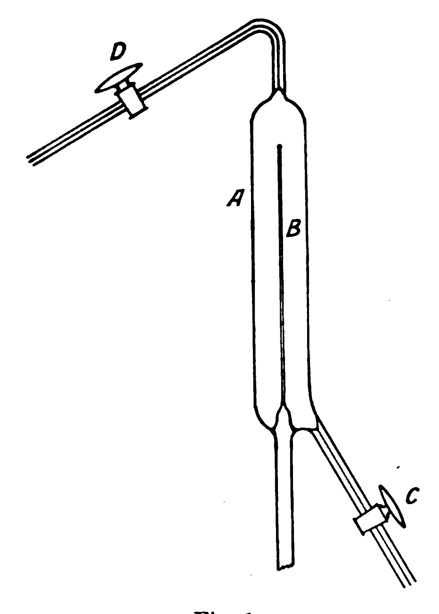


Fig. 1.

getrieben und in diese eingeschlossen. Die Wandungen der Kapillaren waren so dick bemessen (0,17 mm), daß sie die ganzen α-Strahlen zurückhielten und einem beträchtlichen Teil der β-Strahlen den Durchgang gestatteten. Zu Beginn des Versuchs wurde reines destilliertes Wasser durch *C* in das äußere Gefäß eingelassen und mittels einer Quecksilberpumpe durch *D* ausgepumpt, und zwar geschah dies vier Tage lang. Während der letzten paar Stunden dieses Auspumpens konnte man keine sichtbaren Spuren von Gas fortpumpen, selbst dann nicht, wenn das Wasser erwärmt wurde. Darauf wurde auf eine kurze

Strecke Quecksilber durch die Hähne C und D gelassen zum Schutz gegen das Eindringen von Luft in das Gefäß, und schließlich wurde die Emanation in die Kapillare eingeführt, durch eine Quecksilbersäule in diese eingeschlossen und vier Wochen lang ihrem Abklingen überlassen. Zu Ende dieser Frist überzeugte ich mich, daß kein Entweichen des Gases eingetreten war und pumpte das Wasser noch einmal gründlich durch D aus. Dann sammelte sich das Gas.

Die Zahlenwerte für diesen Versuch sind:

verwendete Emanationsmenge = 0,067 mm³,
Gesamtvolumen des in vier Wochen erzeugten Gases = 0,207 cm³,
Durchmesser des äußeren Gefäßes = 27 mm,
Durchmesser der Kapillaren = 0,5 mm,
von der Emanation eingenommene Länge der Kapillaren = 7 cm.

Die Zusammensetzung des Gases war folgende:

Elektrolytisches Gas ($2H_2 + O_2$) . .	0,145 cm³
Überschüssiger Wasserstoff	0,042 cm³
Kohlendioxyd	0,020 cm³
insgesamt	0,207 cm³.

Um die Wirkung der vereinten Strahlungen zu messen, benutzte ich eine viel kleinere Emanationsmenge. Dadurch konnte die Menge des erzeugten Gases klein sein, und das Volumen Wasser war groß, damit das Gas vollkommen gelöst wurde. Unter diesen Verhältnissen, wobei das Wasser unter einem Überdruck von ungefähr einer halben Atmosphäre stand, trat während des ganzen Versuchs keine gasförmige Phase auf; die unsichere Korrektion für eine Wiedervereinigung in der gasförmigen Phase war daher unnötig, und da die Konzentration des Wasserstoffs und des Sauerstoffs in der flüssigen Phase im Vergleich zu jener des Wassers sehr klein war, so konnte eine etwa in dieser auftretende Wiedervereinigung ruhig vernachlässigt werden.

Der benutzte Apparat ist in Fig. 2 dargestellt. Das Reaktionsgefäß A hatte ungefähr 250 cm³ Fassungsvermögen und 34 mm Durchmesser. An seinem unteren Ende war es durch ein Luftventil B und ein Stück Druckschlauch mit einem Quecksilberbehälter C verbunden. Durch abwechselndes Heben und Senken dieses Behälters wurde destilliertes Wasser von oben her eingelassen, ehe der Hahn D angeschmolzen wurde, und die eingelassene Wassermenge war so groß, daß sie das Gefäß füllte, wenn das Quecksilber am Boden ungefähr 3 cm einnahm. Dann wurde der Hahn D oben an das Gefäß angeschmolzen

und dieses durch ihn mit der Vorrichtung zum Einlassen reiner Emanation verbunden. Zunächst wurde das Quecksilber fast ganz von dem Boden des Reaktionsgefäßes entfernt, so daß ein entsprechender leerer Raum am oberen Ende blieb, und dann wurde vier Tage lang, wie bei dem Versuche mit den β-Strahlen, das Wasser unter häufigem Sieden

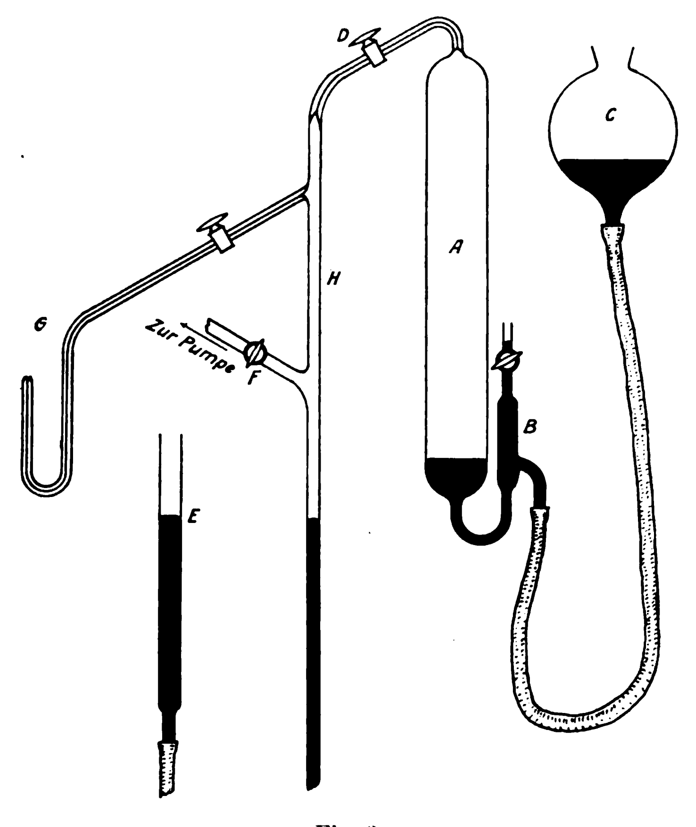


Fig. 2.

mittelst einer Quecksilberpumpe ausgepumpt. Nach dieser Zeit war die in der Lösung verbleibende Luftmenge unbedeutend. Diese Operation wurde ohne irgendwelche Trockenröhre im System ausgeführt; nach ihrer Beendigung aber wurde Quecksilber durch den Hahn *D* aufgenommen und dieser dann geschlossen. Dann wurde der Apparat auf der zur Pumpe führenden Seite von *D* durch ein Rohr mit Phosphor-

pentoxyd hindurch ausgepumpt. Nunmehr wurde Quecksilber aus einem kleinen Behälter *E* eingelassen, bis das seitliche Rohr *F* gesperrt war, eine bekannte Menge Emanation, die mit ungefähr 0,5 cm^3 Wasserstoff vermischt war, durch *G* hindurch aufgenommen und mittelst flüssiger Luft in einem Behälter aus Fließpapier *H* gefroren. Nachdem sie 15 Minuten lang sich selbst überlassen worden war, um zu gefrieren, wurde das Quecksilber unter *F* heruntergelassen und der Wasserstoff abgepumpt. Darauf wurde *F* abermals abgesperrt, die Emanation aufgetaut und durch *D* hindurch durch Senken des Behälters *E* in das Wasser eingelassen. Sie löste sich sofort, und es blieb keine sichtbare Blase zurück. Spuren von Emanation, die etwa noch an den Wandungen haften geblieben oder in der Bohrung des Hahnes gefangen waren, wurden durch mehrfaches Hinundherbewegen des Wassers entfernt; dadurch wurden die Teile, die mit Emanation in Berührung gewesen waren, ausgewaschen. Schließlich wurde durch *D* Quecksilber bis an das Ende des kapillaren Teiles der Röhre eingelassen und darauf der Hahn geschlossen und festgebunden. Der Behälter *C* wurde so festgeklemmt, daß das Wasser unter einem Überdruck von ungefähr einer halben Atmosphäre gehalten wurde.

In diesem Zustande wurde der Apparat einen Monat lang belassen, und es trat, wie bereits gesagt, keine gasförmige Phase auf. Danach wurde das Wasser durch *F* ausgepumpt und das Gas analysiert.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse dieses Versuchs sind:

Verwendete Emanationsmenge = 0,025 mm^3,

Gesamtvolumen des in vier Wochen erzeugten Gases = 5,692 cm^3.

Zusammensetzung des Gases:

Elektrolytisches Gas	4,889 cm^3
Überschüssiger Wasserstoff	0,634 cm^3
Kohlendioxyd	0,162 cm^3
Stickstoff	0,007 cm^3
insgesamt:	5,692 cm^3.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Art und Weise der Deutung der Zahlen ist nicht ohne Bedeutung. In erster Linie kann man bei dem Versuch mit den vereinten Strahlungen nicht leicht wissen, wie man den verhältnismäßig großen Überschuß an Wasserstoff über die für das elektrolytische Gas erforderliche Menge behandeln soll. Ein kleinerer Teil hiervon erklärt

sich aus dem Wasserstoffsuperoxyd, das gebildet wird, während wahrscheinlich wenigstens die Hälfte Sauerstoff vertritt, der zum Schluß des Versuchs als Kohlendioxyd erscheint, und dieser stammt ohne Zweifel von Staubteilchen und von Fettspuren her, die von dem Quecksilber in das Gefäß hineingeschleppt worden sind, weil keine gründlichen Maßnahmen getroffen worden waren, um Verunreinigungen dieser Art auszuschließen. Bei dem Versuch mit den β-Strahlen vertritt das gefundene Kohlendioxyd anscheinend den gesamten Überschuß an Wasserstoff. Eine weitere Ursache für das Verschwinden von Sauerstoff bildet noch die Erzeugung von Ozon und folglich von Quecksilberoxyd; tatsächlich wurde bei dem Versuche mit den vereinten Strahlungen in einem frühen Stadium ein Trübwerden der Quecksilberoberfläche beobachtet. Aus diesen Gründen habe ich den Überschuß an Wasserstoff bei beiden Versuchen so behandelt, als vertrete er eine entsprechende Menge von elektrolytischem Gase; diese habe ich daher zu der tatsächlich gefundenen Menge des letzteren mit hinzugerechnet.

1. Bei dem Versuch mit den β-Strahlen wurden $0{,}145 + \frac{1}{2}(0{,}042 \times 3) = 0{,}208$ cm³ elektrolytisches Gas von einem Bruchteil der während des Zerfalles von 0,067 mm³ Emanation bis zu Radium C ausgesandten β-Strahlen hervorgebracht. Die Dicke der Glaswandungen des die Emanation enthaltenen Rohres betrug 0,17 mm. Eine solche Glasschicht hält ungefähr 44 v. H. der β-Strahlen von Radium C zurück. Nahezu die gesamten langsamer beweglichen β-Strahlen von Radium B, sowie sämtliche α-Strahlen von der Emanation, von Radium A und von Radium C werden von einer Glasschicht von dieser Dicke zurückgehalten. Diese Zahlen wurden durch Interpolation aus den von Makower[1]) angegebenen Kurven gewonnen. Makower hat die Elektrizitätsmenge gemessen, welche von den β-Teilchen mitgeführt wird, die durch die Glaswandungen verschiedener, Emanation enthaltender Kapillarröhren hindurchdringen. Allerdings durchdrangen die Strahlen bei seinen Versuchen das Glas unter verschiedenen Winkeln und gingen infolgedessen bei einer und derselben Röhre durch verschieden dicke Schichten hindurch, aber das geschah bei dem Versuche, den wir hier betrachten, in demselben Maße, und somit sind seine Zahlen auf den Fall, den wir hier im Auge haben, ohne weiteres anwendbar.

Diese Zahlenwerte setzen uns in den Stand, die Menge elektrolytischen Gases zu berechnen, die durch die gesamte β-Strahlung von

---

1) Makower, Phil. Mag. (6) 17, 171. 1909.

einer bekannten Gewichtsmenge Radium C oder von einer bekannten Menge Emanation erzeugt werden, wenn wir annehmen, daß die β-Strahlen von Radium B, falls es ihnen ermöglicht würde, zu wirken, eine gleiche Wirkung hervorbringen würden. Wenn wir das Ergebnis in Kubikzentimetern elektrolytischen Gases ausdrücken, das seitens der mit 1 g metallischen Radiums im Gleichgewicht stehenden Emanation erzeugt wird, so ist es:

$$\frac{0{,}208 \times 2 \times 0{,}585\ ^{1)}}{0{,}56 \times 0{,}067} = 6{,}486 \text{ cm}^3.$$

2. Bei dem Versuch mit den vereinten Strahlungen ist eine solche Korrektion nicht erforderlich, weil die Bedingungen für die Ausnutzung praktisch der gesamten ausgesandten α- und β-Strahlen günstig waren. In diesem Falle finden wir, daß $4{,}889 + \frac{1}{2}(0{,}634 \times 3) = 5{,}840 \text{ cm}^3$ elektrolytisches Gas während des Zerfalles von $0{,}025 \text{ mm}^3$ Emanation bis zu Radium C erzeugt werden. Was die Menge der mit 1 Gramm Radium im Gleichgewicht stehenden Emanation angeht, so wird diese:

$$\frac{5{,}840 \times 0{,}585}{0{,}025} = 136{,}66 \text{ cm}^3.$$

Die von der α-Strahlung allein herrührende Menge ist daher:

$$136{,}66 - 6{,}49 = 130{,}17 \text{ cm}^3.$$

Das Verhältnis zwischen der von den α-Strahlen und der von den β-Strahlen herrührenden chemischen Wirkung ist somit $\frac{130{,}17}{6{,}49}$ oder ungefähr 20:1. Wenn beim Zerfall der Emanation bis zu Radium C für je zwei β-Teilchen drei α-Teilchen ausgesandt werden, so ist das Verhältnis der von einer gleichen Anzahl von Teilchen herrührenden Wirkung ungefähr 13:1. Wir müssen uns indessen gegenwärtig halten, daß bei den β-Strahlen nur die chemische Wirkung tatsächlich gemessen worden ist, die von den vom Radium C ausgehenden β-Strahlen herrührt, und daß wir die Annahme gemacht haben, daß die minder durchdringungsfähigen Teilchen von Radium B eine gleiche Wirkung hervorbringen.

Die Deutung dieser Ergebnisse wird noch verwickelter durch die Möglichkeit, daß ein beträchtlicher Teil der chemischen Wirkung, welche die Emanation hervorbringt, wenn sie in Wasser gelöst wird,

---

1) $0{,}585 \text{ mm}^3$ ist als das mit 1 Gramm Radium im Gleichgewicht stehende Volumen Emanation angenommen worden.

von den langsamen Elektronen herrühren kann, die vom Radium B und vom Radium C ausgesandt werden. Nach Duane[1]) werden von beiden Produkten auf jedes α-Teilchen 20 bis 50 dieser Elektronen ausgesandt, die in einem Bereich von 0,5 mm in Luft eine intensivere Ionisation hervorrufen, welche mit der von den α-Teilchen des Radiums C vergleichbar ist. Wenn diese Elektronen eine chemische Wirkung in solchem Maße zuwege bringen, daß sie mit der von den eigentlichen β-Strahlen hervorgebrachten vergleichbar ist, so folgt daraus, daß die oben abgeleitete Einzelwirkung der α- und der β-Strahlen durchaus irreführend ist, und daß die α-Teilchen bei der Zersetzung des Wassers eine so untergeordnete Rolle spielen können, wie man sie bisher den β-Teilchen zugeschrieben hat.

In bezug auf den Modus operandi des Prozesses läßt sich keine bestimmte Aussage machen, ehe man α-Strahlen in Abwesenheit aller β-Strahlen auf Wasser hat einwirken lassen. Wir verfügen wenigstens über einiges Material, das auf den Schluß hindeutet, daß man höchstens 7 v. H. der von β-Strahlen herrührenden chemischen Wirkung bei solchen Versuchen beobachtet, wo die vermischten α- und β-Strahlen durch dünnes Glas filtriert werden. Zunächst hat Cameron nachgewiesen, daß ungefähr vierzehnmal soviel Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, wenn man Radiumemanation in Wasser löst, als wenn man dieselbe Menge Emanation in eine dünne Glaskapillare einschließt und diese in Wasser eintaucht. Zweitens hat sich dann herausgestellt, daß das Polonium, das nur α-Strahlen aussendet, Wasserstoffsuperoxyd entstehen läßt, wenn man es auf Wasser einwirken läßt[2]). Da kein Grund zu der Annahme vorliegt, daß die α-Strahlen von Radiumemanation und von Radium A und C eine andere chemische Wirkung ausüben werden als die α-Strahlen von Polonium, so scheint es, daß $^{14}/_{15}$ oder 93 v. H. der β-Strahlen-Aktivität von einer ungefähr 0,1 mm dicken Glasschicht zurückgehalten werden. Auf Grund dieser Zahlen, die nur Näherungswerte sind, können wir einen rohen Begriff von der Bedeutung der α- und der β-Strahlung im einzelnen aus der Menge des elektrolytischen Gases gewinnen, die mit und ohne die dünne Glashülle gebildet wird. Die Menge, welche seitens der mit 1 Gramm Radium im Gleichgewicht stehenden Menge Radium C erzeugt wird, ist zu 3,25 cm³ gefunden worden. Unter der Annahme, daß die Menge des elektrolytischen Gases zu jener des Wasserstoffsuperoxyds dasselbe

1) W. Duane, Journ. Chem. Soc. Abstr. 2, 748, 1900.
2) K. Bergwitz, Phys. Ztschr. 11, 273, 1910.

Verhältnis beibehält, das vermutlich bei geringen Konzentrationen des letzteren gilt, wird das von der Gesamtheit der β-Strahlung hervorgebrachte Volumen $3,25 + (3,25 \times 14) = 45,5$ cm^3 und das von der α-Strahlung herrührende Volumen $136,7 - 45,5 = 91,2$ cm^3 sein. Das ergibt ein Verhältnis von fast genau 2:1.

Wenn wir also den Versuch von Bergwitz mit Polonium als einen Beweis dafür ansehen, daß die Erzeugung von Wasserstoffsuperoxyd eine Funktion von β-Strahlen ist, und nicht von α-Strahlen, so folgt daraus, daß die chemischen Wirkungen, die für gewöhnlich α-Strahlen zugeschrieben werden, zu einem großen Teil von β-Strahlen herrühren. Nun wird die gesamte kinetische Energie der α- und β-Teilchen kaum verändert, selbst wenn auch, wie Duane folgert, volle fünfzig langsame Elektronen auf jedes α-Teilchen von Radium B und C ausgesandt werden. Es ergibt sich somit keinesfalls eine Stütze für die Ansicht von einem rein mechanischen — das heißt auf Zusammenstöße zurückgehenden — Mechanismus. Die Ergebnisse legen vielmehr die Ansicht nahe, daß gerade die Elektrizitätsmenge, die von den α-Teilchen und den eigentlichen β-Teilchen mitgeführt wird — das heißt also, von allen Teilchen mit einer Geschwindigkeit so groß oder größer als die der α-Teilchen —, daß gerade diese Elektrizitätsmenge hauptsächlich für die chemische Wirkung verantwortlich ist.

Wirkungsgrad der Radiumemanation bei der Zersetzung von Wasser.

Bei den vorstehenden Berechnungen habe ich den gesamten gefundenen Wasserstoff so behandelt, als ob er elektrolytisches Gas vertrete, ein Verfahren, das so lange nicht viel ausmacht, als wir das Verhältnis zwischen den Wirkungen in den beiden Fällen betrachten; stellt doch die Erzeugung des elektrolytischen Gases mindestens 95 v. H. der gesamten Wirkung dar. Die gewonnenen Zahlenwerte setzen uns indessen in den Stand, auch das Verhältnis der zur Hervorbringung der beobachteten Wirkung erforderlichen Energie zu der während ihrer Hervorbringung tatsächlich verausgabten Energiemenge zu berechnen. Da wir dieses Verhältnis ganz unabhängig von irgendwelchen Annahmen über die Anzahl der ausgesandten α- und β-Teilchen oder das Verhältnis ihrer Wirkungen im einzelnen berechnen können, so wird es zweckmäßig sein, die erforderliche Korrektion für die gebildete geringe Menge Wasserstoffsuperoxyd vorzunehmen. Diese Menge beträgt, wie Cameron gefunden hat, 0,00277 Gramm auf die mit einem Gramm Radium im Gleichgewicht stehende Emanationsmenge, und sie erklärt

1,82 cm³ Wasserstoff oder 2,73 cm³ elektrolytisches Gas. Die tatsächlich gebildete Menge des elektrolytischen Gases ist daher 136,66 — 2,73 = 133,93 cm³, und diese Menge erfordert zu ihrer Verdampfung bei der Temperatur des Versuchs ungefähr 44,1 Kalorien. Die bei der Erzeugung des Wasserstoffsuperoxyds absorbierte Wärmemenge beträgt 7,5 Kalorien. Die gesamte zur Erzeugung der beobachteten Wirkung erforderliche Wärmemenge ist somit

$$273{,}6 + 44{,}1 + 7{,}5 = \text{rund } 325 \text{ Kalorien.}$$

Die Energie, welche 1 Gramm Radium im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten bis hinab zum Radium C aussendet, ist zu 118 Kalorien stündlich gefunden worden[1]. Wir können annehmen, daß 75,5 v. H. hiervon von der Emanation und deren Produkten herrühren, wenn wir annehmen, daß 99 v. H. der Wärmewirkung auf α-Teilchen und 1 v. H. auf β-Teilchen beruhen. Die anfängliche Wärmeemission ist daher 89,1 Kalorien in der Stunde $= Q_0$, und da der Zeitfaktor $\frac{dQ}{dt} = e^{-\lambda t}$ ist, wo λ die radioaktive Konstante der Emanation ist, so ist die gesamte während des vollständigen Abklingens der Emanation und des Radium A, B und C emittierte Wärmemenge

$$\int_0^\infty Q \cdot e^{-\lambda t} dt = \frac{Q_0}{\lambda} = 11909 \text{ Kalorien.}$$

Sonach ist der Wirkungsgrad der Emanation bei der Zersetzung von Wasser $^{325}/_{11909}$ oder ungefähr 2,7 v. H.

Der Wirkungsgrad der Emanation bei der Zersetzung von Ammoniak ist früher bestimmt worden[2] und zu ungefähr 1 v. H. gefunden worden, während die Anzahl der von einem Atom Emanation zersetzten Moleküle Ammoniak 134000 betrug. Der Versuch war unter Bedingungen angestellt worden, von denen angenommen wurde, daß sie 90 v. H. der maximalen Zersetzung gewährleisteten; sonach beträgt die Anzahl der Moleküle Ammoniak, die unter den günstigsten Bedingungen von einem Atom Emanation zersetzt werden könnten, ungefähr 150000.

Bei dem Versuch mit flüssigem Wasser, wo mindestens 99,5 v. H. der Strahlung innerhalb des Gefäßes absorbiert wurden, wurden ungefähr 154000 Moleküle Wasser von einem Atom der Emanation zersetzt.

---

1) v. Schweidler und Heß, Wien. Ber. **117**, 879, 1908.

2) Usher, Trans. Chem. Soc. **97**, 403, 1910.

Wir stehen somit der interessanten und vielleicht bedeutungsvollen Tatsache gegenüber, daß Wasser zwar zu seiner Zersetzung ungefähr die dreifache Energiezufuhr verlangt wie Ammoniak, daß aber trotzdem die Anzahl der Moleküle jeder der beiden Verbindungen, die von einem Atom Radiumemanation zersetzt werden, innerhalb der Versuchsfehlergrenzen dieselbe ist.

Zum Schlusse möchte ich Sir William Ramsay meinen verbindlichsten Dank dafür sagen, daß er mir die zu diesen Versuchen benutzte Emanation überlassen hat, ebenso Herrn A. T. Cameron dafür, daß er mir die Ergebnisse seiner Vorarbeiten znr Verfügung gestellt hat.

University College, Gower Street, London, W. C.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 20. April 1911.)

Berichte.

Neuere Theorien der photochemischen Vorgänge in der Bromsilbergelatine-Platte.

Von **A. P. H. Trivelli.**

Mit 9 Figuren im Text und auf Tafel III IV.

1. Einleitung.

Nernst[1]) und Roloff[2]) haben folgenden Gedanken ausgesprochen: Wenn das Licht nichts anderes ist als eine elektromagnetische Schwingung, so müssen seine chemischen Wirkungen, d. h. die photochemischen,

1) W. Nernst, Lehrb. d. theoret. Chemie. 5. Aufl. S. 765.
2) Roloff, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 364, 1894.

wesentlich auch elektrochemische, bzw. magnetochemische Wirkungen sein. Chemische Wirkungen des Magnetismus kennen wir kaum. O. Wiener[1]) hat tatsächlich gezeigt, daß die photochemischen Prozesse durch den elektrischen Vektor im Lichte verursacht werden und nicht durch den magnetischen Vektor. Durch die Untersuchungen von Sv. Arrhenius[2]) wissen wir, daß das Chlorsilber im Lichte eine umkehrbare Erhöhung seiner elektrischen Leitfähigkeit erleidet, was Arrhenius aus der durch die elektromagnetische Resonanz erhöhten Bewegung der Ionen erklären wollte. H. Scholl[3]) ging noch weiter und hat beim Jodsilber aus der Größe des Leitvermögens die Schlußfolgerung gezogen, daß hierbei das Licht freie negative Elektronen bildet. J. Joly[4]) nimmt eine Einwirkung dieser Elektronen auf das Silberhaloid als die Ursache der latenten Bildformung in Bromsilbergelatineplatten an, während Wilder D. Bancroft[5]) auf die große Analogie zwischen photochemischen und elektrolytischen Prozessen hinweist und die Theorie verkündet, daß photochemische Prozesse wesentlich elektrolytischer Natur seien.

Hiermit könnte wohl der Mechanismus der Bildung des photographischen Effektes, aber nicht die Natur der latenten Bildsubstanz erklärt werden.

Über die Natur dieser Substanz hat man verschiedene Hypothesen aufgestellt. Die Hypothesen, welche ohne Hilfe chemischer Änderungen nur molekulare Änderungen des Silberhaloides annehmen, können zwar eine Anzahl Phänomene erklären, aber die Erklärung des großen chemischen Tatsachenkomplexes bei dem entwicklungsfähigen latenten Bilde und bei dem solarisierten latenten Bilde liegt außerhalb ihres Bereiches. Dieser chemische Tatsachenkomplex spricht für eine chemische Änderung des Silberhaloides bei der Belichtung als Ursache des Entstehens des latenten Bildes. Vorher oder daneben können natürlich auch physikalische Änderungen im Silberhaloid oder in seinen photochemischen Reaktionsprodukten auftreten, ohne daß diese Änderungen allein die Ursache für das Entstehen des latenten Bildes zu sein brauchen.

Die latente Bildsubstanz stimmt in so vielen Eigenschaften mit den direkt sichtbaren photochemischen Reaktionsprodukten des Silberhaloides überein, bei denen mit Sicherheit eine Halogenspaltung im Lichte

---

1) O. Wiener, Wied. Ann. **40**, 203, 1890.
2) Sv. Arrhenius, Wiener Akad. Berichte **96**, 837, 1888.
3) H. Scholl, Ann. d. Phys. (4) **16**, 193, 417, 457, 1905.
4) J. Joly, Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1906, S. 474.
5) Wilder D. Bancroft, Chem.-Zeitg. 1908, S. 689.

konstatiert worden ist, daß man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen kann, daß die primäre Ursache des Entstehens des latenten Bildes eine Reduktion des Silberhaloides ist. Die Hauptfrage ist dann an allererster Stelle: Was ist die Natur der photochemischen Reaktionsprodukte des Silberhaloides?

2. Die Konstitution des sichtbaren photochemischen Reaktionsproduktes des Silberhaloides.

Alle Forscher sind darüber einig, daß das Endprodukt der freien photochemischen Zersetzung des Silberhaloides Silber ist, und daß durch Belichtung bei Abwesenheit von reduzierenden bzw. halogen-absorbierenden Substanzen nicht mehr als einige Prozente Halogen frei werden. Über den Verlauf der Zersetzungsreaktion, d. h. über die Natur des Zersetzungsproduktes, des sogenannten Photohaloides, bestehen verschiedene Auffassungen: ob die Reduktion direkt zum Silber führt, oder erst zu einem Subhaloide, oder nacheinander zu mehreren Subhaloiden; ob die primären Reduktionsprodukte eine besondere Phase für sich bilden oder mit dem Rest des Silberhaloides homogene Systeme bilden, das sind alles Resultate verschiedener Untersuchungen, von welchen bis jetzt kein einziges allgemein anerkannt worden ist.

Die verschiedenen Auffassungen über den chemischen Verlauf der photochemischen Zersetzungsreaktion des Silberhaloides würde man in nachstehende Gleichungen einkleiden können:

$$2\,AgX \rightleftarrows 2\,Ag + X_2 \qquad (1)$$

$$4\,AgX \rightleftarrows 2\,Ag_2X + X_2 \rightleftarrows 4\,Ag + 2\,X_2 \qquad (2)$$

$$Ag_nX_n \rightleftarrows Ag_nX_{n-a} + \frac{a}{2}X_2 \rightleftarrows Ag_nX_{n-b} + \frac{b}{2}X_2 \rightleftarrows \cdots \rightleftarrows Ag_nX_{\frac{n}{2}}$$

$$+ \frac{n}{4}X_2 \rightleftarrows n\,Ag + \frac{n}{2}X_2, \qquad (3)$$

wo

$$a < b < \cdots\cdots < \frac{n}{2}$$

ist.

In diesen Gleichungen muß man sich das photochemische Gleichgewicht bei zunehmender Lichtintensität von links nach rechts verschoben vorstellen.

a) Das Photohaloid als Adsorptionsverbindung von kolloidem Silber mit Silberhaloid, bezw. als Kolloiddisperse feste Lösung von Silber in Silberhaloid.

R. Abegg[1]), R. Lorenz[2]), Lüppo-Cramer[3]) und W. Reinders[4]) verteidigen die Gleichung (1) und betrachten das Photohaloid als eine Adsorptionsverbindung von kolloidem Silber mit Silberhaloid, bezw. als kolloiddisperse feste Lösung von Silber in Silberhaloid. Obwohl diese Theorie von dem Tatsachenkomplex bei dem latenten Bilde noch keine genügende Erklärung hat geben können, meint W. Reinders doch, daß es möglich sei, die verschiedenen Eigenschaften der Photohaloide und des latenten Bildes mit der Anzahl, den Abmessungen und der Verteilung der Silberteilchen im festen Silberhaloide in Verbindung zu bringen. Die Vertreter dieser Theorie stützen ihre Auffassung auf die Tatsache, daß W. Reinders und Lüppo-Cramer wirklich die Existenz dieser Adsorptionsverbindungen gezeigt haben, und zwar auf Grund folgender Tatsachen:

1. Die Farbe der Adsorptionsverbindung und des kolloidalen Silbers kann sein: gelb, braun, rosa, rot, purpur, blau.

2. Die Adsorptionsverbindungen entstehen durch das gleichzeitige Aussalzen von Silber und Silberhaloiden aus den kolloidalen Lösungen infolge Zusatzes eines Elektrolyten.

3. Kristallisiertes Silberchlorid mit kolloidalem Silber entsteht durch Eindampfen von Ammoniak aus einer Lösung von Silberchlorid und kolloidalem Silber in Ammoniak.

4. Das Phänomen, daß ein Salz freies Metall in kolloidalem Zustande absorbiert, ist nicht auf Silberhaloid und Silber beschränkt. Auch kolloidales Gold kann durch Chlorsilber aufgenommen werden und kolloidales Silber durch andere Salze.

5. Die Frage nach diesen Adsorptionsverbindungen steht nicht allein da. Auch bei den Haloiden der Alkali- und Erdalkalimetalle treten Verbindungen auf, welche mehr Metall enthalten als das normale Haloid und sich bei der Behandlung mit Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Alkali auflösen. Darüber, in welcher Weise der Überschuß an Metall gebunden sein würde, hat man auch eine Subhaloidtheorie aufgestellt, sowie eine Theorie, welche

---

1) R. Abegg, Wied. Ann. 62, 425, 1897.

2) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze II, S. 64.

3) Lüppo-Cramer, Neue Untersuchungen zur Theorie der photogr. Vorgänge. Phot. Korresp. 1907—1911; Phot. Probleme 1907, S. 193ff.; Kolloidchemie u. Photogr. 1908, S. 70.

4) W. Reinders, Chem. Weekbl. 7, 993, 1910.

das Vorhandensein von fein verteiltem Metall annimmt. Durch die Untersuchungen von H. Siedentopf[1]) ist der Streit zugunsten letzterer Auffassung entschieden worden.

Die Identität dieser Adsorptionsverbindungen mit den photochemischen Reduktionsprodukten des Silberhaloides (den Photohaloiden) wird auf Grund untenstehender Tatsachen angenommen:

1. Die Farbe des Photohaloides und des [Koll. $Ag + AgX$] kann sein: rot, rosa, purpur, violett, blau.

2. Das Photohaloid und das [Koll. $Ag + AgX$] sind lichtempfindlich. In farbigem Lichte können sie die Farbe des Lichtes annehmen, mit dem sie beschienen werden.

3. Das Photohaloid verhält sich chemisch wie $Ag + AgX$.

4. Salpetersäure, Chromsäure und andere Oxydationsmittel bleichen sowohl das Photohaloid als die rohe Adsorptionsverbindung bis auf einen geringen Rest, der in beiden Fällen weiterer Oxydation großen Widerstand bietet. Die Menge dieses Restes ist von der Korngröße und der Struktur des Haloides abhängig. Daß das freie Silber im Silberhaloid nicht durch ein Oxydationsmittel angegriffen wird, wird durch die schützende Wirkung des umgebenden Salzes erklärt. Wird aber zu gleicher Zeit mit dem Oxydationsmittel ein Lösungsmittel für das Silberhaloid hinzugefügt, so geht das Photohaloid ganz in Lösung [2]).

b) Das Photohaloid als Argentihaloid mit Argentohaloid.

R. Luther[3]) und E. Baur[4]) erachten die Gleichung (2) für den wahrscheinlichsten Verlauf des photochemischen Zersetzungsprozesses des Silberhaloides. R. Luther nimmt die Existenz einer einzigen stabilen Zwischenverbindung, des Argentohaloides (Ag_2X) an. E. Baur nimmt vier verschiedene Modifikationen des Ag_2X an: gelb, rot, blau und grün, welche alle vier gleich beständig sind und mit AgX eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen bilden können.

Diese Theorie widerspricht nicht der Existenz obengenannter Adsorptionsverbindungen von kolloidalem Silber mit Silberhaloid, sondern erachtet die photochemischen Reaktionsprodukte des Silberhaloides nicht für identisch mit ihnen. Eine vollständige Erklärung des Tatsachenkomplexes beim latenten Bilde hat sie bis jetzt ebensowenig ge-

1) H. Siedentopf, Physik. Zeitschr. **6**, 855, 1905.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme 1907, S. 80.
3) R. Luther, Zeitschr. f. phys. Chemie **30**, 628, 1899.
4) E. Baur, Zeitschr. f. phys. Chemie **45**, 613, 1903; Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1904, S. 609.

liefert, aber trotzdem ist diese Theorie schon imstande, Tatsachen zu erklären, welche durch die Silbertheorie ohne neue mehr oder weniger komplizierte Annahmen nicht erklärt werden können. Die Existenz des Argentohaloides ist mit ziemlicher Sicherheit dargetan worden, und zwar auf Grund folgender Tatsachen:

1. Die Potentialmessungen. R. Luther hat in einer Lösung, die übrig blieb, als feines Silberpulver mit steigenden Quantitäten Chlorwasser geschüttelt wurde, die Oxydationspotentiale gemessen und gefunden, daß diese konstant 0,55 Volt betrugen, solange das Verhältnis der verwendeten Mengen Silber und Chlor kleiner als 2 : 1 war. Beim Verhältnis $Ag : Cl = 2 : 1$ stieg das Potential plötzlich bis zu 1,45 Volt, um bei weiterem Zusatz von Chlor, bis das Verhältnis $Ag : Cl = 1 : 1$ erreicht war, ziemlich konstant zu bleiben. Dieselben Versuche mit Silber und Brom zeigten ebenfalls beim Verhältnis $Ag : Br = 2 : 1$ einen Potentialsprung von 0,40 Volt auf 1,15 Volt. Die späteren Messungen von E. Baur, welcher von kolloidalem Silber statt von Silberpulver ausging, ergaben einen Potentialsprung von 0,55 Volt bis 0,82 Volt bei der Zusammensetzung Ag_2Cl. Baur erhielt die nachstehenden Werte:

Zusammensetzung des Photochlorids

Mol.-Proz. Cl_2	Potential in Volt
43,5	— 0,551
55,5	— 0,819
65,4	— 0,837
72,9	— 0,863
75,2	— 0,863
83,2	— 0,880

Nachdem nun diese Bestimmungen bei Silberkörnern verschiedener Größe ausgeführt worden sind, fiel das Argument gegen Luthers Potentialmessungen weg, daß der Potentialsprung zufällig bei der Zusammensetzung Ag_2Cl liegen sollte. Zur Bestimmung derselben Potentiale benutzte E. Baur noch eine andere Methode. Er fügte einer kolloidalen Lösung des Photochlorids ein Oxydationsmittel von bekanntem Potential im Überschuß zu. Das Oxydationsmittel wurde reduziert, während das Photochlorid zu Chlorid oxydiert wurde, bis ein Gleichgewichtszustand auftrat, der zum Beispiel bei einer Ceri-Cero-Lösung als Oxydationsmittel durch nachstehende Gleichung dargestellt wird:

$$Ag_2Cl + Cl' + Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows 2AgCl + Ce^{\cdot\cdot\cdot}.$$

Vorausgesetzt, daß dieses Gleichgewicht auftritt, bevor die kolloidale Photochloridlösung aussalzt, ist das an einer eingetauchten Elektrode

meßbare Potential der Ceri-cero-Lösung dem Potential $Ag_2Cl/AgCl$ gleich.

E. Baur benutzte eine Ceri-Cero-, eine Chromat-Chromi- und eine Ferro-Ferri-Lösung. Er bekam bei Photochloriden verschiedener Zusammensetzung folgende Werte:

Zusammensetzung des Photochlorides.

Mol.-Proz. Cl_2	Ce^{IV}	Cr^{VI}	Fe^{III}
55	— 0,890	— 0,900	
62	— 0,920	— 0,910	— 0,917
75	— 0,926	— 0,910	
82	— 0,936	— 0,920	— 0,917
90		— 0,960	
95	— 1,012	— 0,960	— 0,935

Nehmen wir an, daß das Gleichgewicht vor dem Aussalzen noch nicht vollkommen erreicht sei; wenn also noch ein Überschuß an Oxydationsmitteln vorhanden ist, so stellen diese Werte die oberen Grenzen der wirklichen Gleichgewichtswerte vor.

In beiden Tabellen steigen die Potentiale mit steigendem Chlorgehalt des Photochlorids. Nach E. Baur geht hieraus hervor, daß das Argentohaloid im Argentihaloid eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen bildet.

Hiermit ist die Frage jedoch nicht gelöst. Heyer[1]), der unter Luthers Leitung diese Potentialmessungen noch einmal wiederholte, aber statt des Chlorwassers Mischungen von Ferro- und Ferrichlorid benutzte, fand, daß der Potentialsprung ganz wegfällt. Er fand:

$\pi Ag \rightarrow Ag_2Cl$	— 0,84 Volt
$\pi Ag \rightarrow AgCl$	— 0,83 „
$\pi Ag_2Cl \rightarrow AgCl$	— 0,82 „

Wenn mit diesen Heyerschen Versuchen die von Luther und Baur widerlegt wären, würde dies zweifelsohne die Silbertheorie stützen. Die Ursache dieses Widerspruchs ist jedoch noch nicht bekannt. Will man wirklich vom Standpunkt der Silbertheorie diese Phänomene durch einen verschiedenen Verteilungsgrad von adsorbiertem kolloidalem Silber erklären, so werden die Annahmen sehr kompliziert; man könnte dann u. a. folgende Frage stellen: Wie kann bei der Einwirkung des Halogens auf metallisches Silber Kolloidsilber gebildet werden? Eine nähere Untersuchung dieser Messungen ist also noch nötig.

1) Heyer, Untersuchungen über das hypothetische Silbersubchlorid. Inaug.-Diss. Leipzig 1902.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit. R. Luther und E. Baur haben in ihren obengenannten Untersuchungen beobachtet, daß bei der Chlorierung und Bromierung von Silber die ersten 50 Mol.-Proz. Cl_2 bzw. Br_2 rasch aufgenommen werden; darauf wird das weitere Chlor bzw. Brom schwer aufgenommen. Es tritt also bei der Zusammensetzung eine auffallende Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit auf. L. Günther[1]) erwähnt dasselbe Phänomen.

3. Die Farbenempfindlichkeit des Photochlorids zwischen den Zusammensetzungen Ag_2Cl und $AgCl$. E. Baur untersuchte an einer Reihe von Photochloridplatten, in welcher die Zusammensetzung von Ag bis $AgCl$ variierte, das Vermögen des Photochlorids, die Farben des Spektrums wiederzugeben. Dabei stellte sich heraus daß die farbenrichtige Abbildung des Spektrums einsetzt, sobald das Photochlorid etwas mehr Chlor enthält als durch das Verhältnis $Ag:Cl = 2:1$ gegeben ist. Man findet also, daß nicht dem Ag_2Cl selbst, sondern allen Mischungen aus Ag_2Cl und $AgCl$ die Eigenschaft der Farbenempfindlichkeit zukommt. E. Baur sagt: „Die Gesamtheit der Chlor- und Silbermischungen teilt sich in zwei Hälften; die eine mit weniger als 50 Mol.-Proz. Cl_2 ist nicht farbenempfindlich; die andere mit mehr als 50 Mol.-Proz. Cl_2 ist es. Dieses Ergebnis ist chemisch insofern interessant, als es einen neuen Beweis für die Existenz des Halbchlorsilbers liefert."

Das reine $AgCl$ ist keine farbenempfindliche Substanz; es vermag nur das Blau und das Violett des Spektrums farbenrichtig wiederzugeben. Dahingegen ist die Adsorptionsverbindung von kolloidalem Silber mit Silberhaloid wohl eine farbenempfindliche Substanz. Vom Standpunkt der Subhaloid- und Argentohaloidtheorie erklärt man dies durch die optische Sensibilisation des kolloidalen Silbers, welche sich, wie J. M. Eder[2]) beim Chlorid und Bromid zeigte, über fast das ganze sichtbare Spektrum ausdehnt. Dadurch kann in dem ganzen sichtbaren Spektrum Ag_2Cl (eventuell andere Subchloride) gebildet werden, das mit dem Überschuß von $AgCl$ imstande ist, die Farben des Spektrums wiederzugeben.

Die Silbertheorie hat bis jetzt die obenstehende Beobachtung von Baur noch nicht erklären können.

---

1) L. Günther, Über das farbenempfindliche Chlor- und Bromsilber. Abh. d. naturhistor. Ges. Nürnberg 15, 1904.

2) J. M. Eder, Phot. Korresp. 1909, S. 277.

4. **Die Analogie mit anderen Argentosalzen.** Das Silber ist nach den Untersuchungen von Bose[1]) und Jellinek[2]) in geringem Maße in einer $AgNO_3$-Lösung und nach Guntz[3]) und Wöhler und Rodewald[4]) ebenfalls in geringem Maße in einer $AgFl$-Lösung löslich. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind dies Argento-Argentisalze in wäßriger Lösung, worin das $Ag_2^{\cdot}$-Ion auftritt. Die Existenz dieser Ionen erklärt die Möglichkeit der Existenz von Argentohaloiden mit der allgemeinen Formel Ag_2X, wie sie Guntz schon bei dem Ag_2Fl erhielt

W. Reinders[5]) macht folgende Bemerkungen: Wo die Photohaloide quantitativ definiert werden können als Silber + Silberhaloid,

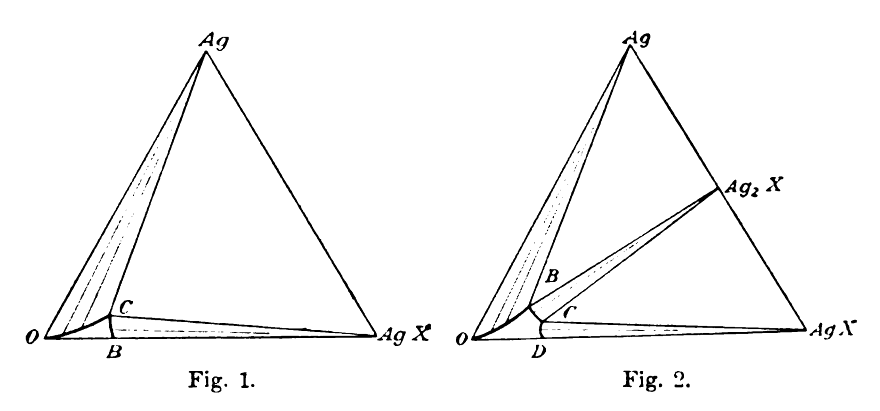


Fig. 1. Fig. 2.

kann eine systematische Untersuchung des Systems Silber, Silberhaloid, Lösungsmittel, entscheiden, ob Silber und Silberhaloid eine beständige Zwischenverbindung, oder eine Reihe beständiger fester Lösungen liefern können oder nicht.

Wenn Silber und Silberhaloid kein Subhaloid oder keine Mischkristalle bilden, wird die Gleichgewichtsfigur sein wie Fig. 1. Die Lösungen OC sind mit metallischem Silber, die Lösung C sowohl mit Ag als mit AgX in Gleichgewicht. Hierbei wird eine geringe Löslichkeit von Silber in der Lösung des Silbersalzes angenommen.

Wenn Ag und AgX ein Subhaloid bilden, so bekommt man Fig. 2,

---

1) Bose, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 477, 1907; **14**, 314, 1908; **14**, 85, 1908.

2) Jellinek, Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 513, 1910.

3) Guntz, Compt. Rend. **110**, 1337, 1890.

4) Wöhler u. Rodewald, Zeitschr. f. anorg. Chem. **61**, 54, 1909.

5) W. Reinders, Chem. Weekbl. **7**, 962, 1910.

worin BC die Lösungen andeutet, welche mit dem festen Subhaloid in Gleichgewicht sind.

Schließlich ist es möglich, daß eine Reihe fester Lösungen von Ag oder Ag_2X in AgX besteht, welche bei reinem AgX anfängt und bei einem Mischkristall der Zusammensetzung C (siehe Fig. 3) beständig ist; diese Mischkristalle sind jeder für sich mit einer Lösung der Linie AB in Gleichgewicht.

Um zu untersuchen, welcher von diesen drei Fällen beim Chlorsilber auftritt, hat W. Reinders eine Lösung von $AgCl$ in konzentriertem Ammoniak mit einem Überschuß farblosen, frisch präzipitierten $AgCl$ und grauen, metallisch kristallinischen Silberpulvers [aus Silber-

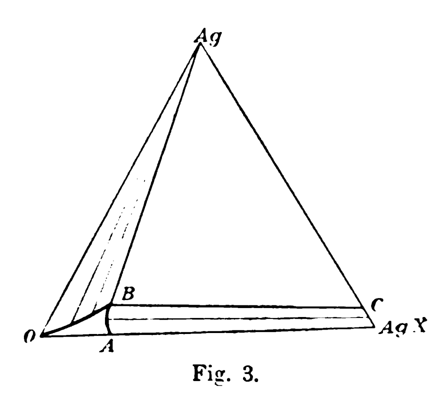


Fig. 3.

nitratammoniaklösung mit $(NH_4)_2SO_3$ niedergeschlagen] in eine Glasröhre eingeschmolzen und 14 Tage lang im Dunkeln in einem Wasserbade auf 100^0 erhitzt. Ein analoger Versuch wurde bei 20^0 wiederholt. In beiden Fällen wurde keine Aufnahme von Ag durch $AgCl$ konstatiert.

Dieselben Ergebnisse erwähnen Heyer[1]) und Lüppo-Cramer[2]), die analoge Versuche während kürzerer Einwirkungszeit machten. Hieraus würde man die Schlußfolgerung ziehen dürfen, daß Silber und Silberchlorid bei 20^0 und 100^0 keine stabilen Zwischenverbindungen bilden, und daß etwaige auf andere Weise erhaltene Zwischenverbindungen zwischen Ag und $AgCl$ nicht stabil sind, wenn wirklich die Energien von Ag_2Cl und $(Ag + AgCl)$ genügend verschieden sind; wenn

---

1) Heyer, Untersuchungen über das hypothetische Silbersubchlorid, Inaug.-Diss. Leipzig 1902, S. 50.

2) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme 1907, S. 200.

aber diese Energien fast gleich sind, so kann die Reaktionsgeschwindigkeit von $Ag + AgCl$ so gering sein, daß die Bildung des Argentochlorids noch nicht beobachtet worden ist. Dadurch erklärt sich auch, warum das Photohaloid sich chemisch wie $(Ag + AgX)$ verhält, und daraus darf man noch nicht schließen, daß das Photohaloid kolloidales Silber enthält. Also ist auch auf diesem Wege noch keine definitive Entscheidung über die Konstitution der Photohaloide gewonnen worden.

c) Das Photohaloid als Silberhaloid mit verschiedenen Subhaloiden (Theorie der mehrfachen Subhaloide).

Während die Silbertheorie und die Argentohaloidtheorie ihre Auffassungen so verteidigen, daß sie synthetisch das [Koll. $Ag + AgX$] oder das Ag_2X bereiten und mit Argumenten die Konstitution der erhaltenen Präparate zeigen, beruht die Identitätsannahme dieser synthetisch gewonnenen Produkte mit den photochemischen Reaktionsprodukten des Silberhaloids doch nur auf einigen übereinstimmenden Eigenschaften. In Wirklichkeit bestehen oder können noch wesentliche Unterschiede bestehen. Ferner hat die Tatsache, daß weder die Silbertheorie noch die Argentohaloidtheorie bis jetzt eine brauchbare Arbeitshypothese für das Studium des Tatsachenkomplexes beim latenten Bilde geliefert hat, Veranlassung dazu gegeben, daß man von ganz anderer Seite das Studium der photochemischen Reaktionsprodukte des Silberhaloides eingegriffen hat. Dabei ist man ausschließlich von dem photochemischen Reaktionsprodukte des Silberhaloides selber ausgegangen: dieses hat man einer Untersuchung unterworfen, wobei eine brauchbare Arbeitshypothese aufgebaut worden ist, welche man die Theorie der mehrfachen Subhaloide nennen könnte. Während E. Baur schon verschiedene Modifikationen des Argentohaloids annimmt, um die Bildung der Seebeck-Poitevinschen Photochromien zu erklären, was schon in allgemeinerer Form in Wieners[1]) Erklärung des mechanischen Farbenanpassungsvermögens des Photohaloids enthalten war, ging J. M. Eder[2]) noch einen Schritt weiter und schloß aus einer Reihe von Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften des latenten Bildes, daß bei der Belichtung des Silberhaloids nacheinander verschiedene Subhaloide entstehen. Der Zusammensetzung der Subchloride schreibt J. M. Eder die allgemeine Formel $Ag_m \cdot Cl_{m-x}$ zu, und

1) O. Wiener, Wied. Ann. **55**, 225, 1895.
2) J. M. Eder, Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 329, 1905.

seines Erachtens ist es möglich, daß sie Ag_3Cl_2, Ag_4Cl_3, oder vielleicht $Ag_{20}Cl_{19}$ sein kann.

K. Schaum[1]) und ich[2]) verteidigten darauf nachstehende Gleichung:

$$Ag_m \mathrm{Hal}_m \rightarrow \underbrace{[Ag_m \mathrm{Hal}_{m-n} + Ag_m \mathrm{Hal}]}_{\text{entwicklungsfähig}} \overset{m}{\rightarrow} \underbrace{[Ag_m \mathrm{Hal}_{m-p} + Ag_m \mathrm{Hal}_m]}_{\text{nichtentwicklungsfähig}},$$

eine Gleichung, die später in einfacher Form von mir[3]) zur Gleichung (3) ausgearbeitet wurde. Zwar ist die Existenz dieser Zwischenverbindungen bei weitem noch nicht mit derselben Sicherheit nachgewiesen worden wie das Bestehen des [Koll $Ag + AgX$] und des Ag_2X, aber ebensowenig hat man deren Nichtexistenz bewiesen, und die Wahrscheinlichkeit des Bestehens mehrerer stabiler Zwischenverbindungen beruht auf untenstehenden Daten:

1. K. Schaum[4]) hat zeigen können, daß die Schwärzungskurve der photographischen Platte mit der Konzentrationskurve der Substanz C im Reaktionsschema (s. u.)

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$$

übereinstimmt.

2. Die große Beständigkeit des latenten Bildes gegen Oxydationsmittel. Carey Lea[5]) erwähnt bereits, daß das latente Bild auf Chlor- und Bromsilber durch Einwirkung von Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,36 innerhalb 5 Minuten nicht vernichtet wird. Dies wurde von Bothamly[6]), V. Schumann[7]), E. Englisch und J. Precht[8]) bestätigt. J. M. Eder[9]) konnte sogar die Bildung eines entwicklungsfähigen latenten Bildes in Gegenwart von Salpetersäure mit einem spezifischen Gewicht von 1,40 und Silbernitrat konstatieren, was von Lüppo-Cramer[10]) bestätigt wurde.

H. Luggin[11]), Fr. Kogelmann[12]) und ich[13]) haben darauf hingewiesen, daß der Sitz des latenten Bildes an der Oberfläche der Silber-

1) K. Schaum, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 485, 1908.
2) A. P. H. Trivelli, Zeitschr. f. wiss. Phot. **6**, 197, 237, 273, 1908.
3) A. P. H. Trivelli, Zeitschr. f. wiss. Phot. **8**, 117, 1910.
4) K. Schaum, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 485, 1908.
5) Carey Lea, siehe J. M. Eder, „Photochemie" 1906, S. 279.
6) Bothamly, Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1891, S. 418.
7) V. Schumann, Phot. Korresp. 1899, S. 463.
8) E. Englisch u. J. Precht, Zeitschr. f. wiss. Phot. 1904, S. 413, 415.
9) J. M. Eder, Phot. Korresp. 1899, S. 276, 332, 463.
10) Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 1901, S. 162.
11) H. Luggin, Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1898, S. 161.
12) Fr. Kogelmann, „Die Isolierung der Substanz des latenten photographischen Bildes" 1894, S. 38.
13) A. P. H. Trivelli, Zeitschr. f. wiss. Phot. **6**, 284, 1908.

haloidkörner liegen muß. Die schützende Wirkung des Silberhaloids gegen Oxydationsmittel, womit die Silbertheorie die Beständigkeit eines Silberrestes erklärte, ist hier also nicht vorhanden, und man muß wohl annehmen, daß das latente Bild sich in unmittelbarer Berührung mit der Salpetersäure, jedenfalls innerhalb ihrer Oxydationssphäre, befindet. Hieraus folgt dann, daß die Reaktion zwischen der Salpetersäure und der latenten Bildsubstanz sehr langsam verläuft, was man nicht durch eine Salpetersäurereaktion auf kolloidales Silber erklären kann. Auch das synthetisch bereitete Ag_2Cl zeigt oberflächlich eine schnell verlaufende Salpetersäurereaktion, und es ist kein einziger Zustand des Ag_2X bekannt, der gegenüber Salpetersäure eine größere Beständigkeit zeigte. Das photochemisch gebildete latente Bild ist also aller Wahrscheinlichkeit nach noch etwas anderes als kolloidales Silber oder Argentohaloid.

3. Da die latente Lichteinwirkung nichts anderes ist als der unsichtbare Vorläufer der sichtbaren Lichteinwirkung, wobei eine fortwährende Halogenabspaltung zu konstatieren ist, darf man diese andauernde Halogenabspaltung auch bei der latenten Lichteinwirkung annehmen. Die Entwicklungsfähigkeit des latenten Bildes schreitet aber bis zu einem Maximum weiter, um dann im Gebiete der sogenannten „Solarisation“ wieder abzunehmen. Auch bei primär fixierten Platten läßt sich diese Solarisation durch darauf folgende „physikalische“ Entwicklung noch zeigen, woraus hervorgeht, daß die Anzahl der Entwicklungskörner abgenommen hat. Die durch die Belichtung gebildeten Keime müssen also durch weitere Belichtung wieder vernichtet werden. Das solarisierte latente Bild wird von denselben chemischen Agenzien (Oxydationsmittel, Bromwasser) in das entwicklungsfähige latente Bild umgesetzt, welche dieses wieder in Silberhaloid umsetzen. Ultrarotes Licht (s. u.) hebt sowohl das latente Bild als die Solarisation auf, so daß man im allgemeinen sagen darf, daß jeder chemische Einfluß auf das latente Bild auch bei dem solarisierten latenten Bild auftritt. Hieraus darf man schließen, daß das Auftreten der Solarisation durch einen analogen Prozeß verursacht wird, wie die entwicklungsfähige latente Bildformung. Mit anderen Worten also: ist das latente Bild ein Reduktionsprodukt des Silberhaloids, so muß das solarisierte latente Bild auch ein Reduktionsprodukt des entwicklungsfähigen latenten Bildes sein. Physikalische Erklärungen der Solarisation können den chemischen Aufhebungsprozeß der Solarisation nicht erklären. Eine Modifikation der latenten Bildsubstanz in der solarisierten latenten Bildsubstanz ist also nicht wahrscheinlich.

4. Die Wasserstoffsuperoxydreaktion auf das Photobromid. Wenn man H_2O_2 auf in verschiedener Weise gefärbtes, photochemisch gewonnenes Photobromid einwirken läßt, so treten die folgenden Umsetzungen auf[1]:

Grünes Photobromid → blaues Photobromid
Blaues Photobromid → rotes Photobromid
Rotes Photobromid → Bromsilber + Ag_2O.

Wenn man diese ohne Zutritt von Licht durch H_2O_2 aus grünem Photobromid gebildeten Photobromide mit dem grünen Photobromid in eine neutrale $Na_2S_2O_3$-Lösung bringt, so stellt sich heraus, daß das grüne Photobromid den geringsten und das rote Photobromid den größten Überschuß an Silber enthält, was aus den auftretenden Schwärzungsunterschieden hervorgeht (s. u.). Das grüne Photobromid wird also durch H_2O_2 zum blauen Photobromid und dieses durch H_2O_2 wieder zum roten Photobromid reduziert, das darauf bei weiterer Einwirkung von H_2O_2 oxydiert wird.

Die synthetisch bereiteten roten oder purpurnen Absorptionsverbindungen von kolloidalem Silber mit Bromsilber werden bei viel feinerer Kornstruktur als die genannten Photobromide von H_2O_2 nicht angegriffen, so daß man daraus schließen darf, daß das Photobromid nicht dieselbe Substanz ist, welche man synthetisch aus kolloidalem Silber und Silberbromid bekommt.

Nun kann man sich vorstellen, daß das Bromsilber in Gegenwart des grünen Subbromids von H_2O_2 reduziert wird. In diesem Falle würde die Quantität Subbromid vergrößert werden. Nun zeigt das grüne Photobromid Entwicklungsfähigkeit. Man würde also erwarten dürfen, daß mit einer Erhöhung des Subbromidgehalts eine Erhöhung der Entwicklungsfähigkeit zusammengeht. Aber das aus dem grünen Photobromid durch Reduktion gebildete blaue Photobromid ist nicht entwicklungsfähig, dahingegen zeigt das rote Photobromid wieder starke Entwicklungsfähigkeit. Es ist also:

Grünes Photobromid:	Blaues Photobromid:	Rotes Photobromid:
entwicklungsfähig	nichtentwicklungsfähig	entwicklungsfähig.

Diese Änderungen in der Entwicklungsfähigkeit mit der Farbe des Photobromids sind schwerlich mit einer Änderung des Dispersitätsgrades des Photobromids in Übereinstimmung zu bringen. Man würde doch annehmen müssen, daß durch ein und dasselbe Agens (H_2O_2) der Dispersitätsgrad auf und ab geht, was fast nicht denkbar ist. Diese

1) A. P. H. Trivelli, Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1910, S. 6.

Phänomene lassen sich am einfachsten durch die Annahme erklären, daß das grüne, blaue und rote Photobromid drei verschieden stabile Zwischenverbindungen mit verschiedener Zusammensetzung sind.

Bei dem Photochlorid tritt die analoge Reaktion nicht auf; dabei beobachtet man, daß das blaue Photochlorid gegenüber H_2O_2 indifferent ist, und daß das rote Photochlorid nicht zu Chlorsilber, sondern zu blauem Photochlorid und Ag_2O oxydiert wird. Auch hierbei zeigt das blaue Photochlorid keine, das rote Photochlorid dahingegen wohl eine Entwicklungsfähigkeit. Die rosa gefärbte Absorptionsverbindung von kolloidalem Silber mit Silberchlorid wird dagegen von H_2O_2 wieder gebleicht.

5. Die neueren Untersuchungen von H. Siedentopf[1]) bestätigen einen schon längst vermuteten Zusammenhang zwischen der Farbe einer kolloidalen Metallösung und der Größe der Teilchen. Auch die regelmäßige Aufeinanderfolge der Farben bei der Bildung von kolloidalem Silber und Gold, nämlich von Gelb nach Orange, Rot, Violett und Blau, welche mit einer Abscheidung des Metalles endigt, deutet auf einen solchen Zusammenhang hin. Diesen Zusammenhang würde man so formulieren können, daß mit einer Zunahme in der Größe der Submikronen das Maximum des Absorptionsspektrums sich von Violett nach Rot verschiebt. Man würde also die Nietskische Regel, laut welcher mit der Abnahme des Molekulargewichts das Maximum des Absorptionsspektrums von Rot nach Violett verschoben wird, auch auf die Submikronen ausdehnen können, wenn man statt des Molekulargewichts die Größe des Submikrons setzt.

Das Auftreten der Nietskischen Regel konstatierte ich[2]) auch bei den photochemischen Zersetzungsprodukten der Silberhaloide (s. u.), wenn man von der Voraussetzung ausgeht, daß sich hierbei nacheinander verschiedene Subsalze bilden und jede Zwischenverbindung durch ihr Absorptionsspektrum gekennzeichnet ist.

Ein sehr typischer Unterschied zwischen dem Photohaloid und dem kolloidalen Silber tritt bei der metallischen Silberabscheidung auf. Lüppo-Cramer[3]) erwähnt die Beobachtung, daß der metallischen Silberabscheidung bei dem kolloidalen Silber die regelmäßige Farbenfolge: Gelb, Orange, Rot, Violett, Blau vorangeht, während der metallischen Silberabscheidung bei den Photohaloiden die gerade entgegen-

1) H. Siedentopf, Ber. d. deutsch. phys. Ges. 12, 6, 1910.
2) A. P. H. Trivelli, Zeitschr. f. wiss. Phot. 8, 113, 1910.
3) Lüppo-Cramer, Kolloid. Zeitschr. 7, 99, 1910.

gesetzte regelmäßige Farbenfolge Grün, Blau, Violett, Rot, Braun vorangeht.

Wenn das Photohaloid seine Farbe dem kolloidalen Silber oder dem kolloidalen Argentohaloid zu verdanken hätte, so würde man auf Grund der Siedentopfschen Untersuchungen die Schlußfolgerung ziehen dürfen, daß gerade die umgekehrte Nietskische Regel bei dem Photohaloid auftreten muß. Auch gibt es einige chemische Reaktionen, welche noch nicht mit der Silbertheorie oder der Argentohaloidtheorie in Übereinstimmung zu bringen sind. So färbt sich in Bromwasser und bei Oxydation mit Persulfat das rote Photobromid blau. Wenn die Farbe des Photohaloids durch kolloidales Silber oder kolloidales Argentohaloid verursacht würde, so würden durch diese Reaktionen die Submikronen teilweise vernichtet werden müssen (wobei also keine Farbenänderung, sondern nur eine Farbenbleichung auftreten würde), oder die Größe der Submikronen muß abnehmen, wodurch eine Farbenverschiebung nach Gelb und nicht nach Blau auftreten muß, wie das kolloidale Silber auch zeigt.

Hier sind einige Tatsachen genannt, bei denen Theorie und Experiment sowohl bei der Silber- als auch bei der Argentohaloidtheorie sich nicht decken. Während H. Luggin[1]) und R. Luther[2]) gezeigt haben, daß die photochemische Reaktion auf das Silberhaloid ein umkehrbarer Prozeß ist, müssen nach der Theorie der mehrfachen Subhaloide bei der Einwirkung von Halogen auf metallisches Silber ebenfalls Subhaloide gebildet werden. Von großer Bedeutung für die Subhaloidtheorie bleiben also die Lutherschen, Baurschen und Heyerschen Potentialmessungen, welche noch näher untersucht werden müssen, und die Baurschen Untersuchungen über die Farbenempfindlichkeit des Photochlorids und des Photobromids, sowie der Sprung der Reaktionsgeschwindigkeit von Chlor und Brom auf Silber bei der Zusammensetzung Ag_2X. Aus diesen Untersuchungen geht jedoch hervor, daß die chemische Zusammensetzung der Subhaloide zwischen Ag_2X und AgX liegen muß, wobei das Ag_2X das halogenärmste Subhaloid ist, wie auch in der Gleichung (3) angegeben ist. Die Erhöhung der Oxydationspotentiale mit zunehmendem Chlorgehalt ist ebenfalls gut in Übereinstimmung zu bringen mit der Tatsache, daß nacheinander halogenreichere Subhaloide mit etwas höherem Oxydationspotential gebildet werden, welche mit dem Silberhaloid ebenfalls eine kontinuierliche

1) H. Luggin, Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 611, 1899.
2) R. Luther, Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 628, 1899.

Reihe fester Lösungen bilden können. Auch ist nach der Theorie der mehrfachen Subhaloide besser verständlich, daß E. Baur das Auftreten der Farbenempfindlichkeit des Photochlorids nicht bei der Zusammensetzung $Ag : Cl = 2 : 1$ fand, sondern bei einem Photochlorid mit einem etwas höheren Chlorgehalt.

Schließlich bleibt nur eine sehr merkwürdige Frage übrig, die Frage nach der Farbenübereinstimmung des Photohaloids mit dem kolloidalen Silber und dem [Koll $Ag + AgX$], die wohl als die bedeutendste Ursache des Entstehens der modernen Silbertheorie zu betrachten ist, und welche die Vertreter dieser Theorie nicht dem Zufall zuschreiben wollen. Dahingegen aber ist die Frage, ob die Farbenübereinstimmung so groß ist, daß eine Identifizierung auf Grund ihrer aufrecht gehalten werden kann, völlig gerechtfertigt. Und hier sage ich nach meiner persönlichen Meinung: nein.

Die photochemisch bereiteten Photohaloide enthalten meistens noch gefärbtes Halogen, das eine genaue Beobachtung der Farbe des Photohaloids nicht ermöglicht. Wenn man dann auch das Photohaloid in eine verdünnte basische Ammoniumpersulfat- oder $AgNO_3$-Lösung bringt, so tritt meistens sofort ein schwaches Aufklären der Farbe auf. Eine analoge Beobachtung hat man bei dem synthetisch bereiteten [Koll $Ag + AgX$] gemacht, das aus der kolloidalen Lösung als rohes Produkt mit einem Überschuß von Ag aussalzt und erst durch Behandlung mit einem silberlösenden Agens die reine Farbe der Adsorptionsverbindung selber zeigt. Im ersten Falle braucht man also für das Aufklären der Farbe ein halogenabsorbierendes Mittel, welches noch kein silberlösendes Mittel zu sein braucht; im zweiten Falle hat man ausschließlich ein silberlösendes Mittel nötig. Das weiter unten näher erwähnte photochemisch gebildete grüne Photobromid habe ich öfters in einer intensiven hellgrünen Farbe bekommen. Über das grüne [Koll $Ag + Ag_2X$] schreibt Lüppo-Cramer[1]): „Ausgesprochen grüne Photohaloide kann man anscheinend synthetisch nicht herstellen, wenigstens ist mir weder in den Arbeiten Carey Leas noch bei irgendeinem anderen Autor eine Andeutung hierüber zu Gesicht gekommen; auch bemühte ich mich selbst vergebens, grüne Photohaloide herzustellen." Man lese in diesem Satz für Photohaloid: [Koll $Ag + AgX$].

Das blaue Photochlorid ist intensiv blau; das blaue [Koll $Ag + AgX$], welches ich bis jetzt stets zu Gesicht bekam, war immer mehr oder

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 1911, S. 35.

weniger rötlich graublau und zeigte in jedem Falle eine bedeutende Farbenabweichung.

Das violette, purpurne, rote und gelbe Photochlorid zeigt die beste Übereinstimmung mit dem violetten, purpurnen, roten und gelben [Koll $Ag + AgX$], aber mehr als eine Übereinstimmung ist es nicht. Ein Auge, welches im Sehen von Farben geübt ist, sieht noch immer Unterschiede. Bariumplatincyanür und Uranylnitrat zeigen z. B. größere Übereinstimmung der Farben.

3. Die Schwärzungskurve.

Da die Ergebnisse der sensitometrischen Untersuchungen für die Erweiterung unserer Kenntnisse des photochemischen Reaktionsprozesses der Silberhaloide von Bedeutung sind, wollen wir diese hier erwähnen. Wenn man einer Bromsilbergelatineplatte eine bestimmte Exposition $E = i \cdot t$ (i = Lichtintensität, t = Belichtungszeit) gibt, so tritt nach einer theoretisch unendlich langen Entwicklungszeit eine bestimmte Schwärzung S auf. F. Hurter und V. C. Driffield[1]) haben zuerst eine Methode zur Bestimmung der Lichtempfindlichkeit photographischer Platten angegeben, welche auf der Messung einer Reihe von Schwärzungen beruht. Sie haben dabei die nachstehenden allgemein angenommenen Bezeichnungen eingeführt:

$$T = \text{Transparenz} = \frac{J}{J_0} = \frac{\text{Intensität des durchfallenden Lichtes}}{\text{Intensität des einfallenden Lichtes}}$$

$$\text{Schwärzung } S = \log_e \frac{1}{T} \cdot$$

Die Schwärzungen wurden mit einem Photometer bestimmt, und es wurde eine Kurve für die Abhängigkeit der Schwärzung von dem Logarithmus der Exposition konstruiert. Diese Kurve ist im allgemeinen durch ihre $\sim$-Form, wie sie Fig. 4 wiedergibt, gekennzeichnet. Die Kurve fängt nicht direkt in O an, sondern erst bei A, einem Wert, welcher der Schwellenwert genannt wird. Die Anfangsstrecke OA wird die photochemische Induktionsperiode genannt. Die Anfangsstrecke kehrt ihre konvexe Seite der Abszisse zu; die Kurve geht darauf in ein fast gerades Stück über, welches in Wirklichkeit einen Wendepunkt besitzt, und nachdem sie dann in ein Maximum übergegangen ist, nähert sie sich im Gebiete der sogenannten Solarisation wieder

1) F. Hurter und V. C. Driffield, Journ. of the Soc. of Chem. Ind. I, 1890.

der Abszisse; danach tritt im Gebiete der sogenannten zweiten Umkehrung der Solarisation wieder eine Erhöhung auf.

Wenn man durch den ersten Wendepunkt eine Berührungslinie zieht, so wird diese die Abszisse in B schneiden. Das Stück OB stellt das Beharrungsvermögen der Platte vor, und F. Hurter und V. C. Driffield, C. E. K. Mees und S. E. Sheppard[1]) haben festgestellt, daß mit einigen Ausnahmen der Wert dieses Beharrungsvermögens, der unabhängig ist von der Entwicklungsdauer, der Temperatur oder der Konzentration des Entwicklers (ausgenommen bei konzentrierten Pyrogallolentwicklern), ein konstanter ist. Weiter fanden sie, daß sich die Neigung γ (= Entwicklungsfaktor) dieser geraden Linie gegen die Abszisse mit der Entwicklungsdauer ändert. Also ist $\gamma = \tan \vartheta$.

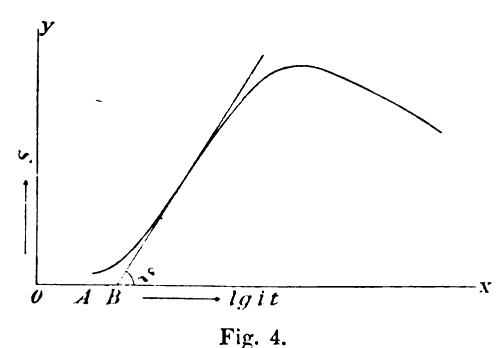


Fig. 4.

F. Hurter und V. C. Driffield haben nachgewiesen, daß die Schwärzung der photographischen Platte der auf jedem cm² der Platte abgesonderten Silbermenge proportional ist. Dies wurde auch von J. M. Eder und anderen bestätigt.

Wenn man nun voraussetzt, daß die Silbermenge, welche der Entwickler abscheidet, der Menge der gebildeten entwicklungsfähigen latenten Bildsubstanz proportional ist, so stellt die Schwärzungskurve auch die bei verschiedenen Expositionen gebildete Menge entwicklungsfähiger latenter Bildsubstanz dar. Von den verschiedenen Versuchen, welche man schon gemacht hat, um das Verhältnis zwischen der Exposition (E) und der Konzentration (C) der photochemisch gebildeten latenten Bildsubstanz anzugeben, sind die von H. M. Elder[2]) und die

1) C. E. K. Mees und S. E. Sheppard, Zeitschr. f. wiss. Phot. 3, 97, 1905.

2) H. M. Elder, Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1894, S. 23.

von K. Schaum[1]) für die Kenntnis des photochemischen Zersetzungsprozesses von Bedeutung. K. Schaum hat das Eldersche Reaktionsschema

$$A \to B \to C \tag{4}$$

und meine Gleichung über die photochemische Reaktion des Silberhaloids

Silberhaloid → α-Subhaloid ——— → β-Subhaloid → (s. u.),
entwicklungsfähig nichtentwicklungsfähig

um ein Glied vermehrt:

$$A \to B \to C \longrightarrow D \to \tag{5}$$

entwicklungsfähig nichtentwicklungsfähig

und hat gezeigt, daß die Konzentrationskurve der Substanz C mit der Schwärzungskurve der Bromsilbergelatineplatte übereinstimmt. Um die Schwierigkeit der Heterogenität des Systems Bromsilbergelatine zu umgehen, betrachtete K. Schaum das einzelne Bromsilberkorn und nahm an, daß dieses homogen ist.

Wir setzen entsprechend dem Reaktionsschema (5)

x_1 = veränderte Quantität der Substanz A nach einer Zeit t
x_2 = " " " " B " " " t
x_3 = " " " " C " " " t
k_1 = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $A \to B$
k_2 = " " " $B \to C$
k_3 = " " " $C \to D$,

ferner die Anfangskonzentration der Substanz $A = a$, die der Substanzen B, C und $D = 0$. Wenn man weiter annimmt, daß die in jedem Moment photochemisch veränderte Substanz der noch vorhandenen Quantität Substanz proportional ist, und daß diese Substanzen dem gewöhnlichen Absorptionsgesetz folgen, und wenn man weiter das einzelne Silberhaloidkörnchen als ein homogenes System betrachtet, indem man annimmt, daß die photochemisch freiwerdende gasförmige Phase durch Diffusion und durch das Vorhandensein eines chemischen Sensibilisators augenblicklich verschwindet (was annähernd richtig ist), und daß die photochemisch gebildeten Substanzen mit der ursprünglichen Substanz eine feste Lösung bilden, so werden die photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten für A, B und C bei einer bestimmten Lichtintensität i der Reihe nach wiedergegeben durch

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 i (a - x_1)$$

1) K. Schaum, Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 483, 1908.

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 i (x_1 - x_2)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_3 i (x_2 - x_3).$$

Hieraus folgt durch Integration für die Konzentrationen C_A, C_B und C_C von A, B und C

$$C_A = a e^{-k_1 E} \tag{6}$$

$$C_B = \frac{a k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 E} - e^{-k_2 E}) \tag{7}$$

$$C_C = a k_1 k_2 \left\{ \frac{e^{-k_1 E}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{e^{-k_2 E}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 E}}{(k_3 - k_2)(k_3 - k_1)} \right\} \tag{8}$$

wo die Exposition $E = it$ ist.

Gleichung (7) gibt die Eldersche Konzentrationskurve des entwicklungsfähigen latenten Bildes, welche sich jedoch im photochemischen Induktionsstadium nicht der Schwärzungskurve anschließt; (8) gibt die von K. Schaum angegebene Konzentrationskurve der Substanz C, welche mit der Schwärzungskurve der Bromsilbergelatine-Platte bis zum Schwärzungsminimum der Solarisation überall gut übereinstimmt.

Das Zurückführen der Schwärzungskurve der Bromsilbergelatine-Platte auf die des einzelnen Bromsilberkornes ist dadurch gerechtfertigt, daß dieses sich bei veränderlicher Exposition, soweit man es kontrollieren kann, vollkommen wie die Bromsilbergelatineplatte verhält. Auch hier nimmt die Entwicklungsfähigkeit bis zu einem Maximum zu, um in dem Gebiete der Solarisation wieder abzunehmen. Aber man kann sich fragen: ist das einzelne Bromsilberkorn als ein homogenes System aufzufassen? Die Meinungen hierüber sind verschieden. Eine Anzahl Forscher betrachtet das Bromsilberkorn als ein heterogenes System. V. Bellach[1]) hat bei einer Ederschen Silberoxydammoniak-Emulsion gefunden, daß die durchschnittliche Korngröße bei sorgfältigem Trocknen oft kleiner wird. So beobachtete er nach mehrtägigem Trocknen eine Zusammenziehung von $0{,}67 \times 10^{-5}$ mm^2 bis auf $0{,}57 \times 10^{-5}$ mm^2. Dies spricht dafür, daß das Bromsilberkorn selbst eine Struktur besitzt, was mit den Anschauungen von G. Quincke[2]) übereinstimmt, der dem Bromsilberkorn eine Schaumstruktur zuschreibt.

Dem steht gegenüber, daß das gereifte Bromsilberkorn oft eine unverkennbar kristallinische Gestalt hat, wie K. Schaum und V. Bel-

1) V. Bellach, „Die Struktur der phot. Negative“ 1901, S. 34.

2) G. Quincke, Ann. d. Phys. (4) **11**, 1100, 1903.

lach[1]), Dyer[2]), Lüppo-Cramer[3]) und andere erwähnen. Ich[4]) konnte bei einer Anzahl von verschiedenen Platten herstammender Bromsilberkörner die hemiëdrisch-reguläre Kristallform nachweisen. Der größte Teil der Bromsilberkörner zeigt jedoch die Form von Sphärokristallen, und höchstwahrscheinlich sind es diese Formen, welche die Ursache dafür bilden, daß man die Bromsilberkörner nicht als Kristalle erkannt hat. Vor kurzem hat Lüppo-Cramer[5]) in gereifter Jodsilbergelatine ebenfalls die Kristallstruktur der Jodsilberkörner zeigen können. Nun schließt das Bromsilberkristall Gelatinemikronen ein (wodurch das obengenannte Bellachsche Kontraktionsphänomen erklärt werden kann), welche man sich regelmäßig in den Kristall verteilt denken könnte, sowie auch W. Reinders[6]) kolloidales Silber und Gelatine regelmäßig in Chlorsilberkristallen verteilt bekommen hat. In dem Falle ist jedoch das Bromsilber als besondere, für sich homogene Phase zu betrachten, und die Schaumsche Gleichung kann gültig bleiben.

4. Die Theorie der mehrfachen Subhaloide.

Das Nachstehende wird nur vom Standpunkte der Theorie der mehrfachen Subhaloide betrachtet.

1. Die Substanz *A*.

Weiter oben (S. 342 ff.) ist schon erwähnt worden, daß Heyer, Lüppo-Cramer und W. Reinders zwischen 0 und 100° keine Verbindung von Silber mit Silberchlorid zu einem Subchlorid haben konstatieren können, und daraus ist die Schlußfolgerung gezogen worden, daß diese Reaktion, wenn sie auch wirklich auftritt, doch so überaus langsam verläuft, daß man sie bis jetzt noch nicht hat konstatieren können. Bei der photochemischen Zersetzung der Silberhaloide treten die Subhaloide sehr schnell auf. Eine photochemische Subhaloidbildung nach den Gleichungen:

$$n\,AgX \rightarrow n\,Ag + \frac{n}{2}X_2$$

$$n\,Ag + m\,AgX \rightarrow Ag_{n+m}\,X_m$$

ist also nicht wahrscheinlich. Man bekommt eine bessere Übereinstimmung mit den Tatsachen durch die Vorstellung, daß dem Silber-

1) K. Schaum u. V. Bellach, Phys. Zeitschr. 4, 177, 1902.
2) Dyer, Photography 1903, S. 457.
3) Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1905, S. 60, 63.
4) A. P. H. Trivelli, Zeitschr. f. wiss. Phot. 8, 17, 1909.
5) Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1910, S. 18.
6) W. Reinders, Chem. Weekbl. 7, 961, 1910; 8, Nr. 15, 1911.

haloid eine polymere Formel zuzuschreiben ist. Die komplizierte photochemische Reaktion des Silberhaloides ist dann die Folge seiner komplizierten molekularen Struktur. Für die Theorie der mehrfachen Subhaloide ist es also von Bedeutung, hierauf hinweisende Tatsachen anführen zu können. Die Staßschen Silberhaloidmodifikationen können dabei außer Betracht bleiben, weil, wie K. Drucker gezeigt hat, die mechanische Verteilung der Silberhaloide dabei eine bedeutende Rolle spielt.

Die in der Chemie üblichen Formeln $AgCl$, $AgBr$ und AgJ können insoweit verteidigt werden, als das einwertige Halogen sich mit dem einwertigen Silber zum Silberhaloid verbindet und das Silberhaloid durch elektrolytische Dissoziation $Ag^{\cdot}$ und Hal' bildet.

Dies sind jedoch noch keine Belege gegen die komplizierte Struktur des Silberhaloides, weil die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß die Verbindung des einwertigen Halogens und des einwertigen Silbers eine bei gewöhnlicher Temperatur sehr labile Form des Silberhaloides AgX liefert, welche durch Umwandlung in ein Polymeres sehr schnell in die stabilere Form übergeht, während dieser Prozeß in umgekehrter Reihenfolge der elektrolytischen Dissoziation vorangeht.

Die folgenden Tatsachen deuten denn auch ohne Zweifel auf die komplizierte Struktur des Silberhaloidmoleküls hin:

a) Bei 1735° wurde von Biltz und V. Meyer[1]) die Dampfdichte des Chlorsilbers zu 5,7 (bezogen auf Luft) bestimmt, während die Berechnung für das Molekulargewicht von $AgCl$ eine Dichte von 4,97 ergibt. Der Dampf des Chlorsilbers ist also bei 1735° teilweise polymer.

b) H. W. Vogel[2]) hat bei Bromsilber eine Isomerie konstatiert; er unterschied blau- und violettempfindliches Bromsilber, welche sich auch der Reifung gegenüber verschieden verhielten.

c) Aus dem p-t-Diagramm von Bakhuis Roozeboom geht hervor, daß drei verschiedene Modifikationen (Polymorphie) des Jodsilbers bestehen, wovon nur zwei bekannt sind. Bei 146° wandelt sich das bei niedrigen Temperaturen stabile hexagonale Jodsilber in das reguläre Jodsilber um, welche Umwandlung mit Kontraktion verbunden ist. Auch das geschmolzene Jodsilber dehnt sich beim Erkalten aus. Im allgemeinen wird eine Ausdehnung bei Erniedrigung der Temperatur durch die Bildung von polymeren Molekülen mit größerem Volumen erklärt.

1) Biltz u. V. Meyer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **22**, 725, 1889.
2) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. **1**, 162, 1890.

Weiter muß bemerkt werden, daß die Silberhaloide nur in festem Zustande die Fähigkeit besitzen, Subhaloide photochemisch zu bilden. Dies ist von flüssigen Zuständen noch unbekannt; sobald das Silberhaloid als einfaches Molekül AgX in Wasser, Alkalihaloid oder Ammoniak in Lösung geht, verliert es diese Fähigkeit. Sogar eine langsame Reduktion von AgX in Alkalihaloidlösung oder in Ammoniak liefert nie ein Subhaloid, sondern immer direkt Silber als Reduktionsprodukt. Demzufolge sind auch obenerwähnte Mißerfolge, ein Subhaloid zu bekommen, dadurch daß man in Ammoniak aufgelöstes Silberchlorid mit metallischem Silber zusammenbringt, schon aus diesen Gründen gegen die Theorie der mehrfachen Subhaloide von keiner Bedeutung.

Man muß also dem festen Silberhaloid eine polymere Formel $Ag_m X_m$ zuschreiben und das erste Glied A des Elder-Schaumschen Reaktionsschemas stellt dieses Silberhaloid vor.

2. Die Substanz B.

Die von K. Schaum in dem Elderschen Reaktionsschema hinzugefügte Substanz B ist durch nachstehende Erwägungen begründet:

a) Die meisten Fälle der photochemischen Induktion sind auf einfache chemische Ursachen zurückzuführen, so daß man noch nicht die Existenz einer besonderen Induktion anzunehmen braucht.

b) Die Substanz B erklärt, warum eine unter ihrem Schwellenwert belichtete photographische Platte eine geringe Erhöhung der Lichtempfindlichkeit (Photosensibilisation) zeigt.

c) Die Substanz B erklärt, warum eine im Dunkeln aufbewahrte hochempfindliche photographische Platte, welche sich langsam zersetzt, eine Lichtempfindlichkeitserhöhung zeigt (Autosensibilisation).

Es liegt auf der Hand, anzunehmen, daß die Substanz B ein Subhaloid ist, das mit dem Silberhaloid noch kein entwicklungsfähiges System bildet. Hiervon habe ich[1] (s. u.) bei einer dazu eingeleiteten Untersuchung nicht einmal die Spur einer Andeutung finden können. Es bleibt also nur die Annahme übrig, in der Substanz B ein Silberhaloid mit anderen Eigenschaften, als sie das ursprüngliche Silberhaloid aufweist, zu sehen. Dann ist die Frage, ob das Silberhaloid tatsächlich durch die Belichtung, die noch ohne Zersetzung verläuft, eine nachweisbare Veränderung erleidet.

Die Existenz dieses Silberhaloides wird durch den Entwicklungsfaktor γ gezeigt. Der „chemische" Entwicklungsprozeß ist ein Re-

1) A. P. H. Trivelli, Zeitschr. f. wiss. Phot. 8, 113, 1910.

duktionsprozeß, wobei nach W. Ostwald[1]), K. Schaum und W. Braun[2]) und anderen das Silberhaloid in Lösung geht und von dem Entwickler reduziert wird, wonach sich die Reduktionsprodukte auf die durch die Belichtung photochemisch gebildeten Keime (latente Bildsubstanz) niederschlagen. K. Schaum u. V. Bellach[3]), W. Scheffer[4]) bestätigten dies später durch vorzügliche Photomikrogramme des „chemischen“ Entwicklungsprozesses der Bromsilbergelatineplatte in verschiedenen Stadien. C. E. K. Mees und S. A. Sheppard[5]) konstatierten in ihrer vorzüglichen Arbeit: „Über die chemische Dynamik der Entwicklung“, „daß unter sonst gleichen Verhältnissen das Korn, das die meiste Belichtung erhält, am reaktionsfähigsten ist, und daß da die Entwicklung beginnt.“

Der Beginn der Entwicklung findet jedoch nicht immer am meist belichteten Bromsilberkorn zuerst statt. Hierbei kann man auch noch ein Maximum beobachten, das mehr oder weniger mit dem Maximum der Schwärzungskurve zusammenfällt, während in dem Solarisationsstadium, besonders bei weit vorgerückten Expositionen, der Anfang der Entwicklung später auftritt. Genaue numerische Angaben über die Abhängigkeit zwischen dem Beginn des Auftretens der Entwicklung und der Exposition bestehen, soweit mir bekannt, nicht.

Wie kompliziert der Entwicklungsprozeß auch sein möge, man darf vor dem Anfange der Entwicklung die Entwicklungsgeschwindigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit des Silberhaloides proportional setzen, weil die Komplikationen in der Entwicklungsreaktion erst bei weiterer Entwicklung merkbar auftreten. Nennt man die Oberfläche des noch nicht zersetzten Silberhaloids auf den Körnern O, so wird die Lösungsgeschwindigkeit s des Silberhaloides per Volumeneinheit an der Oberfläche der Emulsion am allgemeinsten wiedergegeben durch die Formel

$$s = n\,O,$$

worin n einen komplizierten Faktor vorstellt.

Wenn nun das ursprüngliche Silberhaloid die Nährsubstanz für den Entwicklungsprozeß ist, so ist nach (6):

$$s = n \cdot a e^{-kE};$$

das heißt: die Lösungsgeschwindigkeit beim Anfange des Entwicklungsprozesses wird um so kleiner, je größer E wird, oder mit anderen

1) W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. **2**, 1078, 1893.
2) K. Schaum u. W. Braun, Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1902, S. 476.
3) V. Bellach, Die Struktur der phot. Negative. 1901, S. 58.
4) W. Scheffer, Phot. Rundschau 1908, S. 125.
5) C. E. K. Mees u. S. A. Sheppard, Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 362, 1905.

Worten: die stärker belichteten Stellen der Bromsilbergelatine-Platte werden später anfangen, sich zu entwickeln, als die schwächer belichteten Stellen. Dies ist mit dem Entwicklungsfaktor γ nicht in Übereinstimmung, also ist das ursprüngliche Silberhaloid auch nicht die Nährsubstanz für den chemischen Entwicklungsprozeß.

Wenn das durch die Belichtung in seinen Eigenschaften veränderte Silberhaloid, die Substanz B, die Nährsubstanz ist, so ist nach (7):

$$s = n \frac{a k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 E} - e^{-k_2 E}),$$

d. h. die Auflösungsgeschwindigkeit beim Anfange des Entwicklungsprozesses wird um so größer, je größer E wird, oder mit anderen Worten: die stärker belichteten Stellen der photographischen Platte werden eher anfangen, sich zu entwickeln, als die schwächer belichteten Stellen, bis ein Maximum erreicht wird. Dies steht, soweit die Genauigkeit der Beobachtung es zuläßt, mit der oben angeführten Untersuchung in Übereinstimmung.

Nach dieser Untersuchung hat man also in der Schaumschen Substanz B ein Silberhaloid zu sehen, welches größere Löslichkeit besitzt als das unbelichtete Silberhaloid.

Auf Grund derselben Erwägungen wie bei der Substanz A kann dieses Silberhaloid nicht monomolekular sein, sondern es muß diesem Silberhaloid ebenfalls eine polymere Struktur $Ag_n X_n$ (worin $n > 1$) zugeschrieben werden, weil sich aus dieser Substanz B die Subhaloide bilden, so wie es in der Gleichung (3) angegeben ist.

Die Substanzen C, D usw.

Daß die Substanz C wieder kein anderes Silberhaloid sein kann, geht daraus hervor, daß es die entwicklungsfähige Substanz des latenten Bildes vorstellt, die, wie schon gezeigt worden ist, als ein Reduktionsprodukt des Silberhaloides betrachtet werden muß, ebenso wie die andere Substanz D usw.

Auf diese Weise darf man in dem photochemischen Reaktionsprozesse der Silberhaloide nichts anderes sehen als ein Beispiel für das Ostwaldsche Gesetz der Umwandlungsstufen, welches sagt: „Beim Verlassen irgendeines Zustandes und dem Übergang in einen stabileren wird nicht der unter den vorhandenen Verhältnissen stabilste aufgesucht, sondern der nächstliegende, d. h. der vorübergehend oder dauernd beständige, welcher von dem augenblicklichen aus mit dem geringsten Verlust von freier Energie erreicht werden kann."

Eine der hervorragendsten Eigenschaften der Silbersubhaloide ist das Absorptionsspektrum. Weil diese Subhaloide (am besten die Sub-

chloride) imstande sind, alle Farben des ganzen sichtbaren Spektrums wiederzugeben, habe ich[1]) experimentell die Farbenreihenfolge von Gleichung (3) zu bestimmen versucht und bin dabei von der Voraussetzung ausgegangen, daß jedes Subhaloid durch sein Absorptionsspektrum gekennzeichnet ist.

Nach H. Luggin[2]) und R. Luther[3]) gelingt bei einer bestimmten Lichtintensität die photochemische Zersetzung der Silberhaloide in einem geschlossenen Raume durch den auftretenden Halogendruck in einen Gleichgewichtszustand. Guntz[4]) bestimmte den Gleichgewichtsdruck bei verschiedenen bekannten Chlordrucken in zugeschmolzenen gläsernen Röhrchen. Bei dieser Methode erfolgt Zersetzung in denjenigen Röhrchen, in denen der Druck zu gering ist für den Gleichgewichtszustand; der Vorgang ist aber zur Feststellung der Farbenreihenfolge nicht geeignet, da man die Farbe des Subhaloides nur durch die farbige Halogenschicht hindurch, also nur sehr ungenau beobachten kann. Besser ist es, auf folgende Weise zu verfahren:

Wenn man das Silberhaloid in einem Bindemittel emulsioniert (man könnte auch sagen: „in einen halbgeschlossenen Raum bringt"), so kann das photochemisch freigewordene Halogen nicht direkt entweichen, sondern es wird pro Zeiteinheit bei einer bestimmten Lichtintensität ein Halogendruck D auftreten, welcher abhängig ist von dem Halogendruck D_1, den der photochemische Zersetzungsprozeß liefern würde, verringert erstens um den Druck D_2, welcher durch die Diffusion verloren geht und zweitens um den Druck D_3, welcher verloren geht durch die chemische Bindung mit einer halogenabsorbierenden Substanz (chemischem Sensibilisator):

$$D = D_1 - (D_2 + D_3). \qquad (9)$$

In dieser Formel lassen sich D_2 und D_3 des zweiten Gliedes, deshalb auch D_1, ändern. Da nun mit der Steigerung des Halogendruckes eine Vermehrung der Diffusion und eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Bindung verbunden ist, kann während einer bestimmten Zeit, wenn der chemische Sensibilisator in nicht zu geringer Quantität vorhanden ist, ein ziemlich konstanter Halogendruck während der Zersetzung bestehen bleiben. Man bekommt dadurch, was man einen metastabilen Gleichgewichtszustand nennen könnte.

In Analogie mit den mehr oder weniger regelmäßigen Verände-

1) A. P. H. Trivelli, Zeitschr. f. wiss. Phot. **8**, 113, 1910.
2) H. Luggin, Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 611, 1899.
3) R. Luther, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 628, 1899.
4) Guntz, Phot. Wochenbl. 1905, S. 93, 102.

rungen der Eigenschaften darf man annehmen, daß die Subhaloide nach der Gleichung (3) eine erhöhte oder verringerte Affinität zeigen werden, wie gering auch die Unterschiede voneinander sein mögen.

Bei einer bestimmten Lichtintensität wird bei einem bestimmten Subhaloid der Gleichgewichtszustand durch einen bestimmten Gleichgewichtsdruck verursacht werden; der Gleichgewichtsdruck wird also bei den einzelnen Subhaloiden ein verschieden großer sein.

Wendet man nun die Formel (9), wo also D während einiger Zeit praktisch konstant ist, auf die angenommenen Subhaloide $\alpha, \beta, \gamma \ldots\ldots$ an, von denen jedes folgende Subhaloid halogenärmer ist als das vorhandene, und welche bei derselben Lichtintensität hintereinander den Gleichgewichtsdruck D_α, D_β, $D_\gamma \ldots\ldots$ besitzen, so können wir erst den Fall betrachten, daß $D_\alpha > D_\beta > D_\gamma > \ldots\ldots$ ist. Ist $D = D_\beta$, so

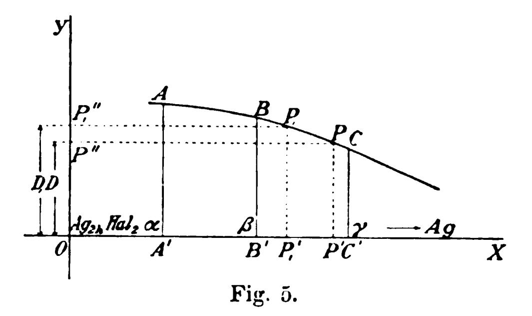


Fig. 5.

wird bei dem Subhaloid β das photochemische Gleichgewicht auftreten, kenntlich an der Farbe jenes Subhaloides, d. h.: die photochemische Zersetzung rückt wohl weiter durch den Halogenverlust, der Zersetzungszustand wird aber nicht über das Subhaloid β hinausgehen, solange D nicht abnimmt. Man sieht also erst eine bestimmte Farbe bei der photochemischen Zersetzung immer mehr zunehmen, bis ein Maximum erreicht ist, worauf, bisweilen nach sehr langer Belichtung, eine Farbenveränderung merkbar wird. Ist $D_\beta > D > D_\gamma$, so wird die Mischfarbe der Subhaloide β und γ auftreten. Man hat es also in seiner Macht, indem man D höher oder niedriger nimmt, die Farbenreihenfolge der Subhaloide nach Gleichung (3) zu bestimmen: durch Verringerung der chemischen Sensibilisation oder Verhinderung der Diffusion bekommt man die halogenreicheren, im entgegengesetzten Falle die halogenärmeren Subhaloide.

Die graphische Darstellung zeigt dies deutlicher. Trägt man (siehe Fig. 5) auf der Abszissenachse in verschiedenen, gleichweit voneinander

abstehenden Punkten A', B', C' ...... die Subhaloide α, β, γ ...... in gleichen Molekülquantitäten ab und auf der Ordinatenachse den zugehörigen Gleichgewichtsdruck $A'A$, $B'B$, $C'C$ ...... für eine bestimmte Lichtintensität, so muß die Verbindungslinie der Punkte A, B, C .... eine Kurve ergeben, welche von O aus in positiver Richtung sich der Abszissenachse nähert. Denkt man sich nun die Menge eines der Subhaloide, z. B. β, von B' aus sowohl in positiver als in negativer Richtung auf der Abszissenachse dergestalt abnehmend, daß auf $\frac{1}{n}$ des Abstandes von B' bis A' oder C' der $\frac{n-1}{n}$ Teil der in B' vorhandenen Subhaloidmenge liegt, so wird die Menge des Subhaloids β sowohl in A' als in C' null sein. Denkt man sich weiter dieselbe Verbreitung bei den anderen Subhaloiden, so wird auf der Abszissenachse von dem Punkte O aus hintereinander eine Reihe von Farben auftreten, unter welchen sich Mischfarben befinden, die zwischen den Punkten A', B', C', ... aus höchstens zwei Komponenten bestehen. Der Gleichgewichtsdruck in jedem Punkte ist dann bestimmt durch die Ordinate von diesem Punkte aus bis zum Schnittpunkte mit der Kurve ABC...... Nimmt man an, daß bei der photochemischen Zersetzung ein konstanter Halogendruck $D = OP'$ auftritt, so wird der Zersetzungszustand P' nicht weiter gehen, da der zu P' gehörende Gleichgewichtsdruck $P'P = OP''$ ist. In P' wird also eine Mischung der Subhaloide β und γ auftreten, deren Mengen N_β und N_γ durch das Verhältnis $N_\beta : N_\gamma = P'C' : P'B'$ angegeben werden. Es tritt dann eine Mischfarbe auf, in welcher nach der Figur die Farbe des Subhaloides γ überwiegt. Wird D größer, z. B. $D' = OP_1''$, so tritt der Gleichgewichtszustand bei P_1' auf, wo nach der Figur die Farbe des Subhaloides β überwiegt. Wenn man nun D kleine Veränderungen zwischen den Gleichgewichtsdrucken von zwei photochemisch aufeinanderfolgenden Subhaloiden erteilt, so muß man alle Übergangsfarben von einem Subhaloid zum anderen bekommen können, was auch in denjenigen Fällen, wo dies experimentell möglich war, wirklich zu konstatieren ist.

Aus der graphischen Veranschaulichung geht weiter hervor, daß D niemals größer werden kann als der höchste Stand der Kurve ABC.... über der Abszissenachse. Ist D kleiner als der Gleichgewichtsdruck des halogenärmsten Subhaloids, so tritt die photochemische Silberabscheidung auf. Denkt man sich die Kurve ABC.... noch weiter nach der Y-Achse durchgezogen, d. h. vor das Subhaloid α

auf der Abszissenachse das Silberhaloid in O gestellt, so entspricht die dazu gehörende Ordinate dem niedrigsten Halogendruck, bei dem die photochemische Zersetzung des Silberhaloides noch nicht auftritt, und welcher den oben erwähnten Guntzschen Chlordruckbestimmungen entspricht.

Wollte man annehmen, daß diese Resultate nicht richtig sind, weil $ABC\ldots\ldots \parallel OX$ verläuft oder von der Y-Achse aus sich in positiver Richtung von der Abszissenachse entfernt, so könnte man nie durch Variation von $(D_2 + D_3)$ während einer bestimmten Zeit die Farbe eines oder zweier der Subhaloide bekommen, sondern die photochemische Zersetzung würde mehr oder weniger schnell in allen Fällen immer den nämlichen Verlauf nehmen müssen. Die Resultate der nachstehend erwähnten Experimente entsprechen dieser Vorstellung aber nicht. Ebensowenig konnte eine Spur des Verlaufes einer gebrochenen Linie $ABC\ldots\ldots$ bemerkt werden.

Das Silberjodid ist für eine experimentelle Untersuchung durch die sehr ungünstigen Diffusionsbedingungen (hohes Atomgewicht und geringe Dampfspannung) und das niedrige Gleichgewichtspotential sehr ungeeignet. Das Bromid und das Chlorid eignen sich besser für diese Untersuchung.

In nachstehenden Tabellen sind die Beobachtungen in der Weise geordnet, daß D allmählich größer wird.

Ag_nBr_n feinkörnig in Gelatine:	Anlauffarbe bei Tageslicht (Oktober 11—2 Uhr):
1. mit 10 proz. wässeriger $AgNO_3$-Lösung	Gelb, Rot- oder Braunviolett
2. mit viel H_2O	Braunviolett
3. mit wenig H_2O	Rot
4. feucht	Rotviolett
5. weniger feucht	Blauviolett
6. trocken	Blau
ohne Bindemittel:	
7. mit KBr unter Äther, CCl_4	Grün
Ag_nCl_n sehr feinkörnig in Gelatine:	
1. mit 10 proz. wässeriger $AgNO_3$-Lösung	Rotorange
2. mit $AgNO_3$ trocken	Rot
3. mit NH_4Cl feucht	Violett
4. mit NH_4Cl trocken	Blau
ohne Bindemittel:	
5. mit NH_4Cl unter CCl_4	Blaugrün

In dieser zweiten Tabelle wird Präparat 2 durch Verringerung des $AgNO_3$-Gehaltes rotviolett bis violett, und aus diesem Grunde ist es vor drei gestellt worden.

Bei diesen Untersuchungen wurden noch verschiedene Kontrollversuche gemacht, dadurch daß die Lichtintensität verringert wurde, wodurch der Gleichgewichtsdruck des Halogens kleiner wird, und dadurch, daß die verschiedenen Präparate mit $(NH_4)_2S_2O_8$ und HNO_3 oxydiert oder Halogendämpfen mit größerem D ausgesetzt wurden, so daß die umgekehrte Farbenreihenfolge festgestellt werden konnte. Wenn man die Subhaloide nach der Gleichung (3) ordnet, tritt also die folgende regelmäßige Farbenreihenfolge auf;

Grün, Blaugrün, Blau, Violett, Rot, Orange, Gelb.

Diese Farbenregelmäßigkeit läßt sich in folgender Weise formulieren: Die Farben der Silbersubhaloide, nach der photochemischen Zersetzungsserie geordnet, folgen der Nietskischen Regel, wobei das Halogen sich wie eine bathochrome Gruppe verhält; mit anderen Worten: mit der Abnahme des Molekulargewichtes der Silbersubhaloide rückt das Maximum des Absorptionsspektrums von Rot nach Violett. Dieselbe Farbenreihenfolge läßt sich auch noch in ganz anderer Weise konstatieren, und zwar durch die schon behandelte H_2O_2-Reaktion. Dabei habe ich die Umwandlung von grünem Photobromid durch blaues Photobromid hindurch in rotes Photobromid, welches darauf oxydiert wurde, konstatiert. Daß hierbei nur eine Reaktion mit dem Subbromid auftritt, neben dem das normale Bromid indifferent ist, wurde schon oben gezeigt. Wenn man diese Reaktionen in einem vollständig dunklen Raume auftreten läßt, so ist die Möglichkeit, daß sich mehr Subbromidmoleküle bilden, als schon vorhanden sind, ausgeschlossen. Man kann dann das grüne, blaue und rote Photobromid in äquimolekularen Mengen miteinander vergleichen. Bringt man diese Substanzen, so daß der Zutritt von Licht ausgeschlossen ist, in eine Natriumthiosulfatlösung, so bekommt man folgende Reaktion:

$$2\,Ag_nBr_{n-a} + 3\,(n-a)\,Na_2S_2O_3 = 2\,a\,Ag + 2\,(n-a)\,NaBr + \\ + (n-a)\,[Ag_2S_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3].$$

Da die Bildung eines Silbersubthiosulfates nach dieser Reaktion bis jetzt noch nicht konstatiert worden ist, sondern jedes Photobromid mit Natriumthiosulfat das Doppelsalz $Ag_2S_2O_3 2Na_2S_2O_3$ liefert, hat man in der Natriumthiosulfatreaktion ein brauchbares Mittel zur Bestimmung des Silbergehaltes des Photobromides, vorausgesetzt, daß dieses sich in ausreichend fein verteiltem Zustande befindet, und daß kein Sauerstoff anwesend ist. Wenn ein Photobromid z. B. mit einem

anderen Absorptionsspektrum die Zusammensetzung $AgnBr_{n-b}$ enthält, so wird durch die Natriumthiosulfatreaktion $2bAg$ frei werden, und man kann dann den Unterschied der Silbermengen $2a$ und $2b$ als einen Unterschied zweier Schwärzungen beobachten.

Führt man diese Untersuchung aus, so stellt sich heraus, daß der Silbergehalt beim grünen Photobromid am geringsten und beim roten Photobromid am größten ist, während er beim blauen Photobromid dazwischen liegt.

Somit ergibt sich, daß eine Änderung des Absorptionsspektrums des Subbromides mit einer Änderung des Silbergehaltes verbunden ist, so daß die schon erwähnte Baursche Auffassung, die Farben der Subhaloide Modifikationen eines und desselben Subhaloides zuzuschreiben, nicht aufrecht erhalten werden kann.

Aus der Formel $AgnBr_{n-a}$ ergibt sich, daß eine Zunahme des Silbergehaltes des Subbromides tatsächlich die Folge einer Abnahme des Bromgehaltes ist, d. h. einer Verringerung des Molekulargewichtes. Das grüne Photobromid hat also ein höheres Molekulargewicht als das blaue und dieses wieder ein höheres Molekulargewicht als das rote. Das Maximum des Absorptionsspektrums des Subbromides verschiebt sich also bei Verringerung des Molekulargewichtes von Rot nach Violett (Nietskische Regel).

Angesichts der Tatsache, daß nach der Nietskischen Regel bei einem noch halogenreicheren Subhaloid als das grüne das Maximum des Absorptionsspektrums im Infrarot liegen muß und darum farblos sein kann, stellt sich heraus, daß ein Versuch zur Aufsuchung dieses Subhaloides durch Erhöhung des Gleichgewichtsdruckes völlig wertlos ist. Würde jenes Subhaloid wirklich existieren, so müßte es in Analogie mit den anderen Silberhaloiden eine seinem Absorptionsspektrum entsprechende maximale Lichtempfindlichkeit im Infrarot besitzen. Es müßte dann in der Spektralphotographie seinen Einfluß stark geltend machen können, wenn die Platte im voraus eine äußerst kurze Belichtung erhielt. Wirklich hat H. Lehmann[1]) bei seinen Untersuchungen über die infraroten Spektra der Alkalimetalle beobachtet, daß durch eine Vorbelichtung und ein Ammoniakbad eine hochempfindliche Bromsilbergelatineplatte ihre Lichtempfindlichkeit über A hinaus bis ins Infrarot bei der Fraunhoferschen Linie Z vermehrt, aber. und hierauf kommt es eben an, nirgends geht aus seinem Versuche eine in den Vordergrund tretende Empfindlichkeitssteigerung im

---

1) H. Lehmann, Arch. f. wiss. Phot. 2, 216, 1900.

Infrarot hervor. Was H. Lehmann beobachtete, war also nichts anderes als die bekannte Photosensibilisation der Platte. Man kann also sagen, daß ein halogenreicheres Subhaloid als das grüne nicht existiert.

Die Nietskische Regel weist auf ein noch halogenärmeres Subhaloid als das gelbe, und zwar auf ein gelbgrünes Subhaloid hin. Hiervon habe ich bei vielen Versuchswiederholungen unter verschiedenen Umständen — wobei ich den Gleichgewichtsdruck tief und konstant zu erhalten versuchte — keine Spur finden können. Das Auftreten der Mischfarben der halogenärmsten Subhaloide weist dagegen hin auf ein gelbes Subhaloid als letztes photochemisch gebildetes Subhaloid. Diesem kann also, wie oben erörtert ist, die Formel $Ag_n X_{\frac{n}{2}}$, oder besser $Ag_{2n}X_n$, zugeschrieben werden. Dies stimmt auch überein mit einer von L. Günther[1]) gemachten Bestimmung, wonach das Subchlorid, das der Formel Ag_2Cl entspricht, rehbraun ist. Sein Präparat war jedoch wahrscheinlich noch mit einer Spur kolloidalen Silbers verunreinigt.

Das halogenärmste Subhaloid, das $Ag_{2n}X_n$, stimmt mit dem Argentohaloid von R. Luther und E. Baur überein, das, wie oben gezeigt, ebenfalls als ein photochemisches Reaktionsprodukt des Silberhaloides betrachtet werden muß. Davor treten andere Subhaloide auf, welche in ihren Eigenschaften viel mehr mit diesem Argentohaloid als mit dem Argentihaloid übereinzustimmen scheinen, so daß man zu der Frage berechtigt ist, ob die photochemischen Reaktionsprodukte des Argentihaloides wohl wirklich Argentisubhaloide sind, mit anderen Worten, ob das Silber darin noch wohl als einwertiges Argentiatom vorkommt. Diese Frage läßt sich vorläufig noch nicht beantworten. Es ist gewiß, daß das Ag_2'-Ion farblos ist, und ebenso sind die Cl'- und Br'-Ionen farblos, aber auch das Ag'-Ion ist farblos, während doch das Argentihaloid gefärbt ist (gelblich). Dieses Phänomen läßt sich wahrscheinlich dadurch erklären, daß diese Verbindungen in festem Zustande eine polymere Formel besitzen, so daß durch das Auftreten der Nebenvalenzen Farben zum Vorschein kommen können, eine Erscheinung, die Hantzsch[2]) bei einigen anderen Substanzen nachgewiesen, und die er „Pantochromie“ genannt hat.

Das grüne Subhaloid würde man sich nur dann als eine Mischung

---

1) L. Günther, „Uber das farbenempfindliche Chlor- und Bromsilber“. Abh. d. Naturhist. Ges. Nürnberg **15**, 1904.

2) Hantzsch, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 966, 1909.

anderer Subhaloide denken können, wenn die eine Komponente halogenreicher und die andere halogenärmer wäre als das grüne Subhaloid. Da jedoch alle anderen Subhaloide halogenärmer sind, so muß das grüne Subhaloid als ein besonderes Subhaloid betrachtet werden. Im einfachsten Falle lassen sich dann alle auftretenden Farben auf vier verschiedene Subhaloide zurückführen. Unterscheidet man diese Subhaloide nacheinander durch die Buchstaben α, β, γ, δ, so wird Gleichung (3), in der n durch $2n$ ersetzt wird, für den einfachsten Fall:

$$\left.\begin{array}{l} Ag_{2n}X_{2n} \rightarrow \underset{\substack{\alpha\text{-Subhal.}\\ \text{(grün)}}}{Ag_{2n}X_{2n-1}} \rightarrow \underset{\substack{\beta\text{-Subhal.}\\ \text{(blau)}}}{Ag_{2n}X_{2n-2}} \rightarrow \underset{\substack{\gamma\text{-Subhal.}\\ \text{(rot)}}}{Ag_{2n}X_{2n-3}} \rightarrow \\ \rightarrow \underset{\substack{\delta\text{-Subhal.}\\ \text{(gelb)}}}{Ag_{2n}X_{2n-4}} \rightarrow 2n\,Ag \end{array}\right\} \quad (10)$$

wo

$$Ag_{2n}X_{2n-4} = Ag_{2n}X_n$$
$$2n - 4 = n$$
$$n = 4$$

ist, und folglich wird Gleichung (10):

$$Ag_8X_8 \rightarrow \underset{\substack{\alpha\text{-Subhal.}\\ \text{(grün)}}}{Ag_8X_7} \rightarrow \underset{\substack{\beta\text{-Subhal.}\\ \text{(blau)}}}{Ag_8X_6} \rightarrow \underset{\substack{\gamma\text{-Subhal.}\\ \text{(rot)}}}{Ag_8X_5} \rightarrow \underset{\substack{\delta\text{-Subhal.}\\ \text{(gelb)}}}{Ag_8X_4} \rightarrow 8\,Ag.$$

Diese Formeln haben natürlich, da sie für den einfachsten Fall abgeleitet sind, keinen stöchiometrischen Wert, bevor die quantitative Analyse dies bestätigt hat. Vorläufig kann man sich nur noch fragen, ob das grüne, blaue, rote und gelbe Subhaloid sich wirklich wie besondere Verbindungen verhalten.

Die Übereinstimmung der Gleichung (10) mit dem Schaumschen Reaktionsschema ist also wie folgt gegeben:

$B = Ag_{2n}X_{2n}$
$C = \alpha$-Subhaloid
$D = \beta$-Subhaloid.

In diesem Falle muß das α-Subhaloid auch wirklich entwicklungsfähig und das β-Subhaloid nichtentwicklungsfähig sein. Bei den Subbromiden und den Subchloriden ist dies konstatiert worden, wie in obenstehenden Zeilen erwähnt ist.

5. Das latente Bild.

Im allgemeinen unterscheidet man das entwicklungsfähige latente Bild und das solarisierte latente Bild.

1. Das entwicklungsfähige latente Bild.

Es gibt verschiedene Daten, die darauf hindeuten, daß das grüne α-Subhaloid als die Substanz des entwicklungsfähigen latenten Bildes betrachtet werden muß:

a) Das grüne Subhaloid ist das erstgebildete photochemische Zersetzungsprodukt des Silberhaloides, welches entwicklungsfähig ist, wie oben schon gezeigt ist.

b) Wenn man einer Bromsilbergelatineplatte eine kurze Bestrahlung mit Röntgenstrahlen zuteil werden läßt, so tritt bei einer darauffolgenden Tageslichtbelichtung eine Verringerung der Entwicklungsfähigkeit auf. Dieses Phänomen erklärte ich[1]) so, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer zweiten Belichtung:

$$\underset{\text{entwicklungsfähig}}{\alpha\text{-Subhaloid}} \longrightarrow \underset{\text{nichtentwicklungsfähig}}{\beta\text{-Subhaloid}}$$

größer ist als die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\underset{\text{nichtentwicklungsfähig}}{\text{Silberhaloid}} \longrightarrow \underset{\text{entwicklungsfähig,}}{\alpha\text{-Subhaloid}}$$

worüber hierunter noch näheres mitgeteilt wird.

Wenn die zweite Belichtung mittels eines kontinuierlichen Spektrums geschieht, so muß die Farbenempfindlichkeit des entwicklungsfähigen α-Subhaloides daraus hervorgehen. P. Villard[2]) hat diesen Versuch gemacht und konnte die Verringerung der Entwicklungsfähigkeit über das ganze sichtbare Spektrum mit einem Minimum im Grün konstatieren. Daraus geht aller Wahrscheinlichkeit nach hervor, daß das entwicklungsfähige latente Bild eine grüne Substanz ist.

c) Wird eine Bromsilbergelatineplatte einem stets wachsenden scherenden Druck (gegen den sie sehr empfindlich ist) ausgesetzt, so tritt stets eine Erhöhung der Entwicklungsfähigkeit auf. Wird solch eine Platte mit einem $AgNO_3$-haltigen „physikalischen" Entwickler behandelt, so bekommt man keine Andeutungen eines „Solarisations"-Phänomens. Es tritt also keine Abnahme der Entwicklungsfähigkeit bei zunehmendem scherendem Druck auf. Diese tritt wohl bei gewöhnlicher „chemischer" Entwicklung auf, wie K. Schaum[3]) zeigte, aber dabei ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß diese „Solarisation" durch Mangel an Silberhaloid (B-Form) als Nährsubstanz des „chemischen" Entwicklungsprozesses verursacht wird. Aber auch dann

---

1) A. P. H. Trivelli, Zeitschr. f. wiss. Phot. 6, 278, 1908.

2) P. Villard, Soc. d'Encouragement pour l'Industrie nat. Extrait du bulletin Nov. 1899.

3) K. Schaum, Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1903, S. 199.

noch bleibt die Druckschwärzungskurve durch einen sehr steilen Verlauf (s. u.) gekennzeichnet. Aus diesen Phänomenen geht aller Wahrscheinlichkeit nach hervor, daß die entwicklungsfähige latente Bildsubstanz für scherenden Druck sehr unempfindlich ist; mit anderen Worten: die Druckreaktionsgeschwindigkeit:

Silberhaloid → α-Subhaloid

ist bedeutend größer als die Druckreaktionsgeschwindigkeit

α-Subhaloid → β-Subhaloid.

Hieraus geht hervor, daß man auch die Substanz des latenten Bildes sehr wahrscheinlich schließlich in sichtbarer Menge bekommen kann, wenn man das Silberhaloid genügend hohem Druck aussetzt. Carey Lea[1]) setzte reines Brom- und Chlorsilber zwischen Platinplatten 24 Stunden lang in einer Presse dem Druck von 500 Meterzentnern pro Quadratzoll aus und erhielt dadurch ein grünschwarzes Präparat. Diese dunkle Farbe kann sehr wahrscheinlich dadurch verursacht sein, daß das grüne Subhaloid noch viel komplementär gefärbtes Halogen enthält.

d) In obenstehenden Zeilen ist schon auf die große Beständigkeit der latenten Bildsubstanz verschiedenen Oxydationsmitteln gegenüber hingewiesen worden, welche weder beim [Koll. $Ag + AgX$], noch beim Ag_2X, in welcher bekannten Form es auch sein möge, zu beobachten ist, und es ist dann die Schlußfolgerung gezogen worden, daß das latente Bild weder aus einer Adsorptionsverbindung kolloidalen Silbers mit Silberhaloid, noch aus Ag_2X in den uns bekannten Formen bestehen kann. Das grüne Subbromid zeigt jedoch eine sehr große Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel. Fügt man dem grünen Subbromid Salpetersäure (spez. Gew. 1,36) hinzu, so tritt sogar oberflächlich keine direkt zu beobachtende Farbenänderung auf, und nach einer halben Stunde kann man diese noch kaum beobachten. Auch in der Farmerschen Lösung (Natriumthiosulfat + Ferrizyankalium), durch welche eine schützende Wirkung des normalen Haloides um das Subhaloid herum aufgehoben wird, zeigt das grüne Subbromid eine auffallend große Widerstandsfähigkeit. Das grüne Silberbromid stimmt also in seiner Oxydationsbeständigkeit von allen bekannten Photobromiden am meisten mit der latenten Bildsubstanz überein.

2. Das solarisierte latente Bild.

Im Anfange dieses Aufsatzes ist bei der Aufstellung der Theorie der mehrfachen Subhaloide schon dieses und jenes über das solarisierte

1) Carey Lea, Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1893, S. 372.

latente Bild gesagt worden, worauf ich hier verweise. Nach dem Schaumschen Reaktionsschema wird die Ursache der Solarisation der Substanz D dem blauen β-Subhaloid zugeschrieben, dessen Nichtentwicklungsfähigkeit auch wirklich experimentell gezeigt werden kann.

Die Aufhebung der Solarisation durch Oxydationsmittel, wie HNO_3, H_2CrO_4, $(NH_4)_2S_2O_8$ usw. kann durch diese Solarisationstheorie in sehr einfacher Weise erklärt werden, und zwar dadurch, daß das nichtentwicklungsfähige β-Subhaloid zum entwicklungsfähigen α-Subhaloid oxydiert wird. Andererseits ergibt sich aus dieser Theorie die Konsequenz, daß möglicherweise Reduktionsmittel die Solarisation fördern müssen. Hierbei sieht man jedoch, daß auch eine Aufhebung der Solarisation auftritt. Aber man ist ohne Zweifel zu der Frage berechtigt, ob dies auch wirklich eine Aufhebung der Solarisation ist. Man versteht ja unter dieser „Aufhebung" die Umsetzung des sinkenden Teiles der Schwärzungskurve in eine steigende Kurve, und diese kann sowohl durch Oxydation des β-Subhaloides zum α-Subhaloid als auch durch Reduktion des β-Subhaloides zum γ-Subhaloid — welches ebenfalls entwicklungsfähig ist — verursacht werden. In letzterem Falle entsteht das latente Bild der zweiten Umkehrung der Solarisation, wobei man entschieden von einer Förderung der Solarisation reden kann. In dieser Weise muß u. a. nach der H_2O_2-Reaktion auf das Photobromid die „Aufhebung" der Solarisation durch H_2O_2 verursacht werden.

Dann hat man noch die Aufhebung der Solarisation durch Thiosulfat und Rhodamid konstatiert; d. h. die zweite Umkehrung der Solarisation läßt sich im Gegensatz zu der ersten Umkehrung durch diese Salze nicht aufheben. Das Subhaloid reagiert mit dem Thiosulfat nach der schon oben erwähnten Gleichung, wobei Ag frei wird, welches mit dem übrigen Silberhaloid ein entwicklungsfähiges System bildet. Der analoge Fall tritt bei der Einwirkung von Rhodansalzen auf. Die Reaktion des blauen β-Subhaloides mit diesen Salzen verläuft jedoch langsam, so daß dadurch erklärt werden kann, daß man bei feinkörnigen Platten, welche infolge der größeren Silberhaloidoberfläche eine höhere β-Subhaloidkonzentration ergeben, nach primärer Fixierung mit verdünnter Thiosulfatlösung und möglichst kurzer Berührung des Thiosulfates mit dem β-Subhaloid doch noch mittels eines „physikalischen" Entwicklers die Solarisation zeigen kann. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind noch in der Vorbereitung begriffen.

6. Das anomale latente Bild.

Bei der Bromsilbergelatineplatte sind Phänomene bekannt, bei denen die aufeinanderfolgende Einwirkung zweier heterogener Energiearten eine geringere Schwärzung ergibt als die, welche die beiden Energiearten zusammen geben würden, wenn sie jede für sich auf die Platte einwirkten. Dieses Phänomen ist weiter an eine bestimmte Reihenfolge der Einwirkung der Energiearten gebunden. Umkehrung dieser Reihenfolge ergibt immer Summierung der Schwärzungen der gesonderten Einwirkung der Energiearten. Hieraus geht schon hervor, daß die Summe der Einwirkungen die Bromsilbergelatineplatte noch nicht in das Solarisationsstadium gebracht hat, so daß diese Phänomene auch nicht als Solarisation betrachtet werden können, welche erst nach dem Erreichen eines Schwärzungsmaximums der Platte auftritt. Aus der Tatsache, daß durch die zweite Energieeinwirkung die Entwicklungsfähigkeit kleiner wird, geht hervor, daß die Ursache hierfür in den Eigenschaften des entwicklungsfähigen latenten Bildes liegen muß, das bei der Einwirkung verschiedener Energiearten auf das Bromsilber verschiedene Eigenschaften bekommen hat und nicht (wie man früher allgemein annahm, und wie einige es noch heute annehmen) in einer besonderen Änderung des Bromsilbers. M. Volmer[1]) zeigte weiter, daß diese Umkehrungsphänomene auch bei „physikalischer" Entwicklung auftreten. K. Schaum hat diesem latenten Bilde, das von dem durch das gewöhnliche Tageslicht gebildeten latenten Bilde verschieden ist, den Namen „anomales latentes Bild" gegeben.

Das älteste bekannte zu dieser Gruppe gehörende Umkehrungsphänomen ist der Herscheleffekt. Im Jahre 1839 beobachtete John Herschel, daß die roten und ultraroten Strahlen die Einwirkung der blauen und violetten Strahlen auf die photographische Platte aufheben können. Da die Wirkung des roten Lichtes viel schwächer ist als die des blauen und violetten Lichtes, so verhält sich das weiße Licht ganz wie blaues und violettes Licht. Claudet[2]) bestätigte die Existenz des Herscheleffekts, und W. Abney konstatierte eine Ultrarotempfindlichkeit bis 2 μ. Draper, G. Millochau[3]) und andere machten mit Hilfe des Herscheleffekts ultrarote Spektralaufnahmen.

---

1) M. Volmer, „Phot. Umkehrungserscheinungen", Inaug.-Dissert. Leipzig 1910, S. 29.

2) Claudet, Ann. chim. phys. **22**, 3. série, 1848.

3) G. Millochau, C. R. **142**, 1407, 1906.

Die anderen Umkehrungsphänomene beruhen darauf, daß das Tageslicht imstande ist, die durch Druck, Funkenlicht und Röntgenstrahlen hervorgerufene Entwicklungsfähigkeit aufzuheben. Die Aufhebung des entwicklungsfähigen latenten Röntgenbildes wurde im Jahre 1899 von P. Villard[1]), R. Luther und W. A. Uschkoff[2]) entdeckt. Die Aufhebung des latenten Druckbildes wurde von Warnercke[3]) zuerst beobachtet. Wurde eine Platte mit einem abgerundeten Glasstabe, ohne die Gelatine zu beschädigen, unter Druck beschrieben, danach belichtet und dann wieder in derselben Weise an einer anderen Stelle beschrieben, dann erschien das vor dem Belichten Beschriebene hell auf einem dunkeln Hintergrunde, und das nach dem Belichten Beschriebene kam zum Teile gar nicht zum Vorschein oder dunkler als der Hintergrund.

Die im Jahre 1899 von Clayden[4]) entdeckte Umkehrung des Blitzbildes wurde von R. W. Wood[5]) näher studiert, wobei sich herausstellte, daß auch zum Eintreten dieser Erscheinung zwei aufeinanderfolgende Belichtungen nötig sind. An Stelle des natürlichen Blitzes wandte Wood das Licht elektrischer Funken an. M. Volmer[6]) faßte die Resultate Claydens folgendermaßen zusammen:

a) Die Funkenwirkung wird nur dann umgekehrt, wenn mit gewöhnlichem Lichte nachbelichtet wird, und zwar muß die Nachbelichtung um so stärker sein, je intensiver die Vorbelichtung war.

b) Die Erscheinung ist nicht bedingt durch besondere Strahlarten des Funkens. Der spektral zerlegte Funke wird in allen Teilen, die die Platte affiziert haben, umgekehrt.

c) Der ausschlaggebende Faktor ist die kurze Dauer des Funkens. Äußerst kurze Lichtstöße von gewöhnlichem Lichte, erhalten durch rotierende Sektoren, geben dieselbe Erscheinung. Sie beginnt bei $^1/_{1000}$ Sek. Einzelbelichtung und wird mit wachsender Kürze (bis $^1/_{50000}$ Sek.) deutlicher.

Weiter stellte R. W. Wood fest, daß in der Reihe Druck-Röntgenstrahlen-Funkenlicht-Tageslicht jede folgende Energieart imstande ist, die durch die vorhergehende Energieart verursachte Entwicklungs-

1) P. Villard, C. R. 1899, S. 237.

2) R. Luther u. W. A. Uschkoff, Physik. Zeitschr. 4, 866, 1903.

3) Warnercke, Phot. Archiv 1881, S. 120.

4) Clayden, Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1901, S. 610.

5) R. W. Wood, Astrophys. Journ. 17, 361, 1903.

6) M. Volmer, „Phot. Umkehrungserscheinungen“, Inaug.-Diss. Leipzig 1910, S. 11.

fähigkeit zu verringern; die umgekehrte Reihenfolge gibt immer Summierungen der Schwärzungen (siehe Fig. 6 auf Tafel III).

Eine genaue und systematische Untersuchung über diese Umkehrungsphänomene ist von K. Schaum und M. Volmer veröffentlicht worden. Zwar hatte ich[1]) schon als allgemeine Erklärung dieser Umkehrungsphänomene mitgeteilt, daß bei der photochemischen Zersetzung

Silberhaloid → α-Subhaloid → β-Subhaloid →

bei der Tageslichtbelichtung die Reaktionsgeschwindigkeit α-Subhaloid → β-Subhaloid schneller verlaufen muß als die Reaktionsgeschwindigkeit Silberhaloid → α-Subhaloid, so daß man im α-Subhaloid eine Substanz sehen muß, welche höhere Lichtempfindlichkeit als das ursprüngliche Silberhaloid besitzt, während dieses bei der Einwirkung der gesonderten Energiearten nicht der Fall sein muß; aber eine vollständige Erklärung der Umkehrungsphänomene war damit noch nicht gegeben. Die Woodsche Umkehrungsreihe blieb noch vollständig unverständlich. Die von mir eingeleitete Untersuchung wurde von M. Volmer experimentell und theoretisch fortgesetzt. Statt von α- und β-Subhaloiden spricht er jedoch von α- und β-Substanzen.

Die Erklärungsmöglichkeiten durch Hinzuziehung der Gelatine wurden durch Versuche an bindemittelfreien Schichten ausgeschlossen. Die Platten wurden nach der Vorschrift von Schaum und Braun[2]) hergestellt und entwickelt. Hierbei ergab sich kein prinzipieller Unterschied gegenüber Gelatineplatten. Jedoch trat die Röntgen- und Funkenbildaufhellung durch Tageslicht nicht in gleichem Maße in die Erscheinung, so daß der Gelatine immerhin ein gewisser Einfluß zuzuschreiben ist.

Die Verringerung der Entwicklungsfähigkeit durch die zweite Energieeinwirkung kann durch die Oxydation des α-Subhaloides zu normalem Haloid und Ag_2O oder durch die Reduktion des α-Subhaloides zu β-Subhaloid erklärt werden. Um dies experimentell zu entscheiden, hat M. Volmer die Platten vor der Entwicklung mit Oxydationsmitteln, wie Bromwasser, Persulfat und Chromsäure, behandelt. Dabei stellte sich heraus, daß der Herscheleffekt von den anderen Umkehrungsphänomenen getrennt werden muß. Während nämlich durch die oxydierende Einwirkung die Umkehrungsphänomene bei Druck, Röntgenstrahlen und Funkenlicht aufgehoben wurden, bleibt

1) A. P. H. Trivelli, Zeitschr. f. wiss. Phot. 8, 198, 237, 273, 1908.
2) K. Schaum u. W. Braun, Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1904, S. 74.

der Herscheleffekt bestehen. Das gebildete nichtentwicklungsfähige Produkt ist also im ersten Falle das α-Subhaloid und im letzten Falle normales Silberhaloid. Dem äußersten spektralen Rot und dem Ultrarot muß also eine überwiegend oxydierende Wirkung zugeschrieben werden, wodurch auch Herschel, Claudet und andere den Herscheleffekt erklärt haben. Die oxydierende Wirkung des äußersten spektralen Rots muß also auch an dem nichtentwicklungsfähigen β-Subhaloid durch die Bildung des entwicklungsfähigen α-Subhaloides zu konstatieren sein. Dies wurde experimentell bestätigt. Auf einer solarisierend vorbelichteten Platte erzeugte das äußerste spektrale Rot wieder eine deutliche Entwicklungsfähigkeit. Daß es sich um eine Rückwandlung handelt, ergab eine nochmalige Tagesnachbelichtung. Das von Tageslicht + Rotlicht + Tageslicht getroffene Feld zeigte dann stets eine größere Entwicklungsfähigkeit, also einen größeren Solarisationsgrad, als das nur von zweimaligem Tageslicht getroffene Feld. Um zu erörtern, unter welchen Umständen der Herscheleffekt am günstigsten auftritt, hat M. Volmer zwei Spektra untereinander auf einer zur Hälfte normal, zur Hälfte solarisierend vorbelichteten Platte aufgenommen. Es zeigte sich, daß die Überführung von α-Subbromid $\rightarrow$ $AgBr$ und von β-Subbromid $\rightarrow$ α-Subbromid in demselben Spektralgebiete auftritt. Damit ist auch die Erklärung gefunden, weshalb der Herscheleffekt bei normal vorbelichteten Platten deutlicher auftritt als bei stark belichteten. Im letzteren Falle ist die β-Subbromidkonzentration erheblich größer, so daß die Reaktionen α-Subbromid $\rightarrow$ $AgBr$ und β-Subbromid $\rightarrow$ α-Subbromid mit annähernd gleichen Geschwindigkeiten vor sich gehen.

Am schönsten müßte das Phänomen bei einer Schicht auftreten, in der die β-Subbromidkonzentration am geringsten ist. Wie sich herausstellte, war dies ungefähr der Fall bei einer mit Röntgenstrahlen vorbelichteten Platte (siehe Fig. 7 auf Tafel IV).

Die systematische Untersuchung der anderen Umkehrungsphänomene bot, wie sich herausstellte, viel größere Schwierigkeiten. K. Schaum [1]) bestimmte die durch Druck auf Bromsilbergelatinepapier erzeugte Schwärzungskurve, wobei die Versuche mit einem sklerometerartigen Apparate ausgeführt wurden.

Belastung	S.
300	0,61
500	1,06

---

[1]) K. Schaum, Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1903, S. 199.

Belastung	S.
600	1,26
800	1,41
1000	0,88

M. **Volmer** bestimmte die durch die übrigen Energiearten auf Bromsilbergelatineplatten hervorgerufene Schwärzungskurve.

Tageslicht.

lg *it*	S.
1	0,12
2,34	0,25
3,68	0,55
5,02	1,14
6,36	1,55
7,70	2,31
9,04	2,56
10,48	2,60
11,82	2,56
13,16	$<$ 2,56

Röntgenstrahlen.

lg *it*	S.
1	0,1
2	0,25
3	0,50
4	0,80
5	1,21
6	1,60
7	1,96
8	2,43
9	2,91
10	3,25
11	3,56
12	$>$ 3,56

Funkenlicht
(große Intensität; geringe Funkenzahl).

lg *it*	S.
1	0,10
2	0,25

lg *it*	S.
3	0,36
4	0,72
5	1,07
6	1,61
7	1,96
8	2,40
9	2,74
10	2,8
11	3
12	3

Funkenlicht
(geringe Intensität; größere Funkenzahl).

lg *it*	S.
1	0,08
2	0,20
3	0,42
4	0,75
5	1,08
6	1,66
7	1,98
8	2.3
9	2.55
10	2,72
11	2,8
12	2,75

Um die erhaltenen Kurven besser miteinander vergleichen zu können, muß man sich die Frage vorlegen, welche *it*-Werte für die verschiedenen Energiearten äquivalent sind. Im Anfange der Reaktion tritt nur der Vorgang $AgBr \rightarrow \alpha$-Subbromid auf. Annähernd darf man diese Zeit bis zu dem Punkte verlängern, wo die erste Spur α-Subbromid durch Entwicklung nachweisbar ist. Dieser Punkt ist der Schwellenwert der Platte. Bei den verschiedenen Energiearten sind diese Schwellenwerte aber wieder verhältnismäßig schwer zu bestimmen. Es wurden deshalb annähernd *it*-Werte gleich gesetzt, die bei Entwicklung eine Schwärzung 0,1 gaben. Diese Energiemengen wurden bestimmt durch graphische Interpolation aus den Kurven. Man bekommt dann die Kurven, wie sie Fig. 8 zeigt, in welche die Schaumsche Druckschwärzungskurve noch nicht aufgenommen ist; aber diese

Schwärzungsmessungen und die Tatsache, daß durch Druck eine noch größere maximale Schwärzung als durch Röntgenstrahlen zu erreichen ist, deuten mit einiger Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß die Druckschwärzungskurve bei Bromsilbergelatineplatten noch steiler verläuft als die Röntgenstrahlenschwärzungskurve.

Man findet dann eine Analogie in der Reihe der Kurven mit der Woodschen Reihe. Dann geht aus der Figur auch hervor, daß Funkenlicht mit einer steileren Schwärzungskurve mit Funkenlicht mit einer flacheren Schwärzungskurve einen verringerten Gesamteffekt geben müsse. Dies konnte auch experimentell gezeigt werden (vgl. Fig. 6, Taf. III).

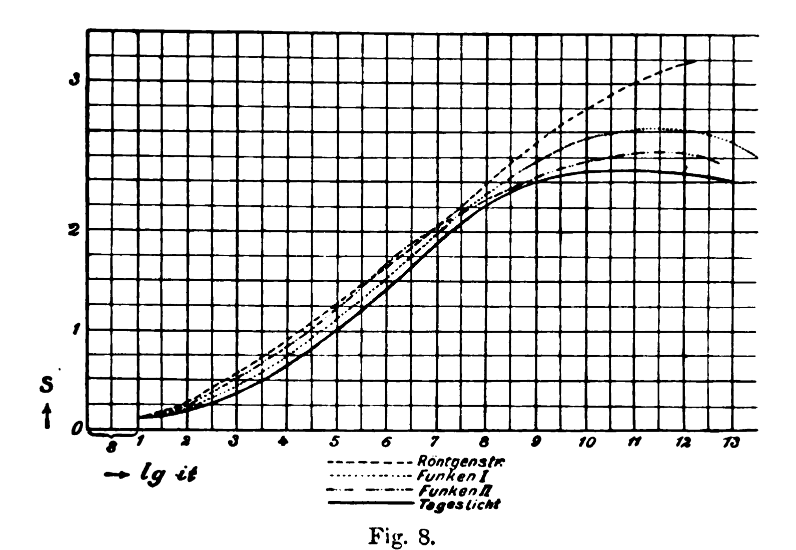


Fig. 8.

M. Volmer stellt auf Grund dieser experimentellen Ergebnisse die folgenden Hypothesen auf:

1. Die Wirkung einer Energieart auf eine photographische Platte gibt bei darauffolgender Addition einer anderen Energieart, deren Schwärzungskurve flacher verläuft, einen Effekt, der unter der normalen Summierung entsprechender Mengen derselben Energieart bleibt.

2. Gleichwertige Wirkungen, erhalten durch verschiedene Energiearten, ergeben bei gleicher Nachbelichtung dann die geringste resultierende Schwärzung, wenn die Schwärzungskurven die größte Verschiedenheit zeigen.

M. Volmer erklärt diese Phänomene durch die Änderungen, welche die Reaktionskonstante des α-Subbromides durch die Gegenwart des β-Subbromides erleidet. Denken wir uns, daß in Fig. 9 K_r die Röntgenstrahlenschwärzungskurve und K_l die Tageslichtschwärzungskurve sei, und daß R und L Punkte gleicher Schwärzung seien. Wenn weiter die Konzentrationen von $AgBr$, α-Subbromid und β-Subbromid in R: C_a, C_α und C_β, und in L: C_a', C_α' und C_β' sind, so darf man auf

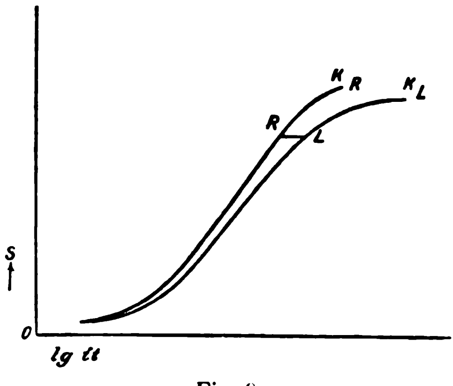


Fig. 9.

Grund der schon früher erhaltenen Resultate über den Herscheleffekt sagen, daß

$$C_\beta < C_\beta'$$

ist; weiter ist

$$C_\alpha = C_\alpha',$$

also ist

$$C_a > C_a'.$$

Wir wollen jetzt zur Vereinfachung der Vorstellung von der Substanz B im Schaumschen Reaktionsschema Abstand nehmen, wodurch die Gleichungen vereinfacht werden. Dies darf man tun, weil diese Umkehrungsphänomene auch bei „physikalischer" Entwicklung auftreten. Da der photochemische Zersetzungsprozeß auch umkehrbar ist und man den Druck des freigewordenen Broms, wie in obenstehenden Zeilen angegeben ist, ziemlich als konstant betrachten kann, so kann man den Reaktionen

$$AgBr \rightarrow \alpha\text{-Subhaloid } k_1,$$
$$\alpha\text{-Subhaloid} \rightarrow \beta\text{-Subhaloid } k_2,$$
$$\alpha\text{-Subhaloid} \rightarrow AgBr\ k_3,$$
$$\beta\text{-Subhaloid} \rightarrow \alpha\text{-Subhaloid } k_4$$

als Geschwindigkeitskonstanten zuschreiben. Die Reaktionsgleichungen für C_α und C_α' nehmen dann die nachstehende Form an:

$$\frac{d C_\alpha}{d E} = k_1 C_\alpha - (k_2 + k_3) C_\alpha + k_4 C_\beta$$

$$\frac{d C_\alpha'}{d E} = k_1 C_\alpha' - (k_2 + k_3) C_\alpha' + k_4 C_\beta'.$$

Jetzt kommt beim Anfang der Zersetzung eine kleine Änderung von C_α nicht so sehr in Betracht, was aus der nahezu geradlinigen Erhöhung der Schwärzungskurve hervorgeht. Erst nach dem Maximum wird sie merkbar. Man kann also annähernd

$$k_1 C_\alpha = k_1 C_\alpha'$$

setzen. Jetzt ist aber $C_\beta < C_\beta'$, und dann ist auch

$$\frac{d C_\alpha}{d E} < \frac{d C_\alpha'}{d E}.$$

$\frac{d C_\alpha'}{d E}$ entspricht aber der normalen Schwärzungszunahme. $\frac{d C_\alpha}{d E}$ bleibt hinter dieser zurück; wir haben also unvollkommene Addition. Das Auftreten eines verminderten Gesamteffektes ist davon abhängig, ob

$$\frac{d C_\alpha}{d E} \gtreqless 0$$

ist.

Ebenso läßt sich zeigen, daß

$$\frac{d C_\beta}{d E} > \frac{d C_\beta'}{d E}$$

ist.

Tatsächlich ist aber auch

$$k_1 C_\alpha > k_1 C_\alpha'.$$

Es verlaufen also bei einer mit Röntgenstrahlen usw. vorbehandelten Platte beide Reaktionen $AgBr \rightarrow \alpha$-Subbromid und α-Subbromid $\rightarrow$ β-Subbromid mit erhöhter Geschwindigkeit. Dieses hat zur Folge, daß die Platte sehr schnell in ein höheres Zersetzungsstadium gerät als eine nichtvorbelichtete. Diese Phänomene sind schon lange als sogenannte „Tagesentwicklungsphänomene" bekannt und von P. Villard, R. Luther und W. A. Uschkoff, K. Schaum, Lüppo-Cramer, M. Volmer und anderen beschrieben worden.

M. Volmer hat noch mehrere Kontrollversuche gemacht. „Da die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\alpha \rightarrow \beta$ für Röntgenlicht klein ist, so müßte eine bis zur Solarisation vorbelichtete Platte, auf der also Tageslicht nur weitere Aufhellung bewirken könnte, mit Röntgenstrahlen keine weitere Verminderung der Schwärzung, vielleicht sogar Ver-

mehrung geben. Das letztere ist der Fall. Röntgenlicht, Funkenlicht, Druck geben auf solarisierten Schichten wieder deutliche Entwicklungsfähigkeitsvermehrung. Bei dem Versuche muß es natürlich gleichgültig sein, ob die β-Produkt reiche Platte erhalten wird durch Tageslichtwirkung allein oder durch vorhergehende Röntgenbehandlung mit folgendem Tageslicht. Das letztere ist die Beobachtung von Villard, der feststellte, daß eine in der zuletzt angegebenen Weise behandelte Platte wieder ein Röntgenbild geben kann. Er zog damals den falschen Schluß auf eine Regenerierung. Daß die Platte tatsächlich nach jeder Belichtung einen immer höheren Zersetzungsgrad hat, ergibt eine nochmalige Tageslichtnachbestrahlung. Nach dieser Behandlung entwickelt sich das vierfach behandelte Feld direkt am wenigsten (Unterschied von der Rotlichtschwärzung auf solarisierten Platten); nach der Chromsäurebehandlung aber am stärksten. Die aufeinanderfolgende Einwirkung von Röntgenstrahlen und Tageslicht kann noch mehrmals mit demselben Erfolge wiederholt werden. Funkenlicht wird um so mehr den Schwärzungseffekt geben, je steiler seine Kurve verläuft. Schwaches Funkenlicht nähert sich immer mehr der Wirkung des gewöhnlichen Lichtes. Macht man mit Funkenlicht auf einer solarisierten Platte mit Hilfe irgendeines Negativs eine Kopie und geht recht nahe an den Funken heran, so erhält man unter Umständen auf den Plattenteilen, die dem Funken zunächst waren, ein Positiv, während die Randpartien negativ erscheinen. Auch diese überraschende Erscheinung reiht sich also leicht in unsere Anschauungen ein. Rotlicht gibt auf einem mit Röntgenstrahlen vorbehandelten und mit gewöhnlichem Licht aufgehellten Felde ebenso wie auf einem solarisierten Felde wieder größere Entwicklungsfähigkeit. Wir haben also in allen möglichen Kombinationen die aus der Theorie abgeleiteten Erscheinungen bestätigt gefunden, eine Tatsache, die sehr wesentlich für die Richtigkeit oder wenigstens Brauchbarkeit dieser Anschauungen spricht."

7. Die sogenannten vielfachen Umkehrungen der Solarisation.

Diese mehrfachen Solarisationsphänomene sind von Lüppo-Cramer[1]) entdeckt worden. Im Interesse der richtigen Bewertung dieser Phänomene für die Theorie der photochemischen Zersetzung des Silberhaloides gebe ich Lüppo-Cramers eigene Mitteilungen wieder:

„Weitere Untersuchungen führten mich zu dem Nachweise, daß die Umkehrungsperioden sich auch noch weiter wiederholen lassen.

1) Lüppo-Cramer, Phot. Wochenbl. **36**, 61, 1910.

Man muß nur einen kleinen Kunstgriff anwenden, um die Erscheinungen zu isolieren und es empfiehlt sich, recht empfindliche Bromsilberemulsionen zu verwenden, die man nur in recht dünner Schicht gießt.

Belichtet man derartige Platten diffus im Tageslichte eine halbe Stunde lang, so befindet sich die Schicht weit im Gebiete der ersten Solarisation. Belichtet man nun eine derartig vorbestrahlte Platte unter einer geeigneten Skala (Chapman Jones Sensitometer) im Tageslicht weiter, und zwar 1 bis 2 Stunden, so erhält man bei der Entwicklung ein Bild, das die letzten 2—3 Skalenreihen dunkel auf hellerem Grunde, die am stärksten belichteten Felder dagegen heller auf dem dunkleren Grunde erscheinen läßt. Wir haben also eine Platte, auf der der Grund die erste Umkehrung, die letzten Zahlen die zweite und die ersten die dritte Umkehrung der Solarisation zeigen.

In einer derartig bis ins Gebiet der dritten Umkehrung belichteten Platte hat man nun ein bequemes Maß, um weitere Platten durch eine diffuse Vorbelichtung zunächst bis ins Gebiet der dritten Umkehrung zu bringen. Eine Anzahl Platten wurde also diffus neben einer (zuerst bis zur Solarisation diffus vorbelichteten und dann unter der Skala bis zur dritten Umkehrung belichteten) Kontrollplatte vorbelichtet. Solche Platten wurden alsdann unter der Skala zum Beispiel 4 Stunden bei hellem Tageslichte exponiert und ergaben bei der Entwicklung recht deutliche Bilder von weiteren drei Umkehrungsperioden. So zeigte eine meiner Platten beispielsweise von Feld 25 bis 5 ein ziemlich gut gedecktes dunkles Bild auf hellerem Grunde; von 4 bis 2 werden die Felder wieder deutlich heller als der Grund, und in dem ersten Felde tritt wieder eine erneute Verdunkelung ein. Wir haben hier also zweifellos eine vierte und fünfte Umkehrung und den Beginn einer sechsten."

Lüppo-Cramer hat diese Phänomene zu wiederholten Malen unvereinbar mit der Theorie der mehrfachen Subhaloide genannt. Er sagt: „Immerhin glaube ich, daß die von mir im vorstehenden nachgewiesene sechsfache Umkehrungserscheinung sich leichter und ungezwungener ‚anatomisch-physikalisch' verstehen läßt als durch die Annahme von zahlreichen hypothetischen chemischen Körpern, die abwechselnd ‚paar oder unpaar' ‚Keimeigenschaft' besitzen oder nicht."

Die weitere Erklärung Lüppo-Cramers für diese Phänomene mag hier fortbleiben, weil sie, wie K. Schaum[1]) nachgewiesen hat,

1) K. Schaum, Zeitschr. f. wiss. Phot. 8, 235, 1910.

mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in Widerspruch steht und daher keine Bedeutung hat.

Diese sogenannten mehrfachen Umkehrungen der Solarisation werden gegenwärtig als der ernsthafteste Beleg gegen die Theorie der mehrfachen Subhaloide betrachtet. Aber andererseits steht dem gegenüber, daß obengenannte Mitteilungen Lüppo-Cramers noch nicht die Existenz dieser Umkehrungsphänomene zeigen, und zwar aus den folgenden Gründen:

1. Lüppo-Cramer hat keine Schwärzungsmessungen der Skalen ausgeführt. Die Beurteilung der Schwärzungen der Skalen mit verschieden dunkel umgebenen Feldern (durch Lichthofbildung und Irradiation) kann durch die simultanen Kontraste zu ganz falschen Schwärzungsbeurteilungen führen.

2. Die Belichtung hat nicht bei unveränderter Lichtintensität stattgefunden. Wenn die Lichtintensität abnimmt, so kann bei diesen äußerst weit vorgerückten Expositionen das Brom durch die Zersetzungsprodukte wieder aufgenommen werden (Verschiebung des Gleichgewichtszustandes nach links), und dies wird zuerst dort geschehen, wo der Bromdruck am größten gewesen ist, d. h. unter den am meisten durchscheinenden Skalen des Sensitometers. Dies kann Umkehrungen vortäuschen, welche bei weiterer Exposition nicht bestehen.

3. Die Belichtung hat dabei auch nicht kontinuierlich stattgefunden. Es wurde bei anderer Lichtintensität als bei der Nachbelichtung vorbelichtet. Wo M. Volmer in seiner obengenannten Dissertation schon den Einfluß doppelter Belichtung bei verschiedenen Energieintensitäten zeigt, können bei Lüppo-Cramers Versuchen allerhand Komplikationen auftreten, welche nichts mit den vorausgesetzten vielfachen Umkehrungen der Solarisation zu schaffen haben. Derartige Phänomene beschrieb M. Volmer schon bei verschiedenen Energieeinwirkungen, bei denen kein anderer Zustand im Bromsilber auftritt als die erste Umkehrung der Solarisation.

4. Die von Lüppo-Cramer benutzte hochempfindliche Bromsilberemulsion enthielt so gut wie sicher Körner verschiedener Lichtempfindlichkeit. Wendet man solche Emulsionen sehr dünn gegossen an, so können Komplikationen auftreten, wo durch das Solarisationsstadium weniger lichtempfindlicher Körner die Schwärzung der stärker lichtempfindlichen Körner beeinflußt wird; das ergibt eine erhebliche Schwärzungszu- oder -abnahme, und man kann daher nicht direkt bestimmen, ob es sich hier um eine neue Umkehrung der Solarisation handelt, oder

nicht. Auf diese Weise kann man im ganzen mehrere Umkehrungen konstatieren, als bei einem bestimmten Bromsilberkorn auftreten.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß diese Lüppo-Cramerschen Umkehrungen nicht genügend genau untersucht worden sind, um als Beleg gegen die Theorie der mehrfachen Subhaloide dienen zu können. Mit Gewißheit können wir bis jetzt nur sagen, daß es zwei Umkehrungen der Solarisation gibt. Die zweite Umkehrung der Solarisation gibt Bilder, die unter dem Mikroskop eine wesentlich andere Struktur zeigen als die normal belichtete Platte, und kann darum keine Täuschung sein.

(Eingegangen 5. Mai 1911.)

Der galvanische Widerstand von Metallen und Legierungen bei tiefen Temperaturen.

Von **J. Clay.**

Mit 1 Figur und 1 Tafel V.

Literatur:

1. Holborn u. Wien, Wiedem. Ann. **59**, 211, 1896.
2. Holborn, Ann. d. Phys. **6**, 242, 1901.
3. Dewar u. Fleming, Proc. Roy. Soc. **68**, 362, 1899.
4. Travers u. Gwyer, Proc. Roy. Soc. **74**, 74, 1905.
5. Meilink, Comm. Phys. Lab. 60 u. 77, 1902; Versl. Kon. Acc. Amsterdam S. 566, 1902.
6. Kelvin, Phil. Mag. (6) **3**, 257, 1902.
7. Koenigsberger, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **4**, 158, 1907.
8. Dewar, Proc. Roy. Soc. **73**, 244, 1904.
9. Kamerlingh Onnes u. Clay, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 95, 1906; Versl. Kon. Acc. Amsterdam, S. 160.
10. Clay, Diss. Leiden, Kap. II u. III, 1908.
11. Kamerlingh Onnes u. Clay, Comm. Phys. Lab. Leiden, Nr. 99, 1907; Versl. Kon. Acc. Amsterdam, S. 162, 1907.
12. Matthiessen u. Vogt, Pogg. Ann. **122**, 68, 1860.
13. Dewar u. Fleming, Phil. Mag. (5), **40**, 303, 1895; Proc. Roy. Soc. **60**, 70, 1896.
14. Blake, Ann. d. Phys. **28**, 449, 1909.
15. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Leiden **19**, 120, 122, 1911; Versl. Kon. Acc. Amsterdam, S. 1187, 1479, 1911.

16. **Nernst**, Sitz.-Ber. Kön. Pr. Ak. d. Wiss. S. 311, 1911.
17. **Lindemann**, Sitz.-Ber. Kön. Pr. Ak. d. Wiss. S. 316, 1911.
18. **Riecke**, Phys. Ztschr. **10**, 508, 1909.
19. **Thomson**, Die Korpuskulartheorie der Materie S. 77, 1908.
20. **Thomson**, Rapp. d. Cong. Int. d. Phys. Paris III, S. 138, 1900; Phil. Mag. (6) **3**, 353, 1902.
21. **Laws**, Phil. Mag. (6) **19**, 685, 1910.
22. **Clay**, vgl. 10., Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 107, S. 31, Diss. Leiden.
23. **Rayleigh**, Scientific Papers IV, S. 232, 1896.
24. **Liebenow**, Der elektrische Widerstand der Metalle. 1898.
25. **Guertler**, Zeitschr. f. Anorg. Chem. **51**, 397, 1906.
26. **Schenck**, Phys. Zeitschr. **8**, 239, 1907; Ann. d. Phys. **32**, 284, 1910.
27. **Bernoulli**, Ann. d. Phys. **35**, 162, 1911.
28. **Hardebeck**, Diss., Aachen 1909.
29. **Bernoulli**, Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 646, 1909.

§ 1. Die Verflüssigung von Gasen wie Sauerstoff, Wasserstoff und Helium hat es in der letzten Zeit ermöglicht, unsere Kenntnis von vielerlei Naturerscheinungen zu dem Gebiete der niedrigen Temperaturen auszudehnen. In den meisten Fällen handelte es sich hier nicht nur um eine quantitative Vermehrung unserer Kenntnis, als vielmehr und besonders um eine qualitative Vertiefung derselben.

Fast in jeder Hinsicht haben die Untersuchungen bei niedrigen Temperaturen uns eine neue und bessere Einsicht in das Wesen der Erscheinungen verschafft. Wir brauchen nur auf die Resultate des Leidener Kryogen-Laboratoriums hinzuweisen. Zunächst beschränken wir uns auf die Untersuchungen über den galvanischen Widerstand der Metalle bei tiefer Temperatur.

§ 2. Der galvanische Widerstand einiger Metalle (besonders *Pt*) bei niedriger Temperatur ist zunächst hauptsächlich zu dem Zwecke untersucht, diesen Widerstand als Thermometer zu verwenden.

Holborn und Wien[1]) bestimmten den Widerstand eines Platindrahtes, der in ein Wasserstoffthermometer gebracht war, bei verschiedener Temperatur zwischen 0 und -190^0 und sie gelangten zu einer quadratischen Formel des Widerstands, welche die Temperatur bis auf 1^0 genau angab.

Die Fehler infolge unbeständiger Temperatur und Wärmeentwicklung des Drahtes im Thermometer wurden von Holborn[2]) bei einer zweiten Untersuchung vermieden. Sechs verschiedene *Pt*-Widerstände wurden bei 0^0, in einem Bad von fester Kohlensäure und Alkohol und in flüssiger Luft miteinander verglichen, so daß eine quadratische Formel für den Widerstand gegeben werden konnte.

Auch von Dewar und Fleming[3]) wurde ein Platindraht untersucht, aber ohne Vergleichung mit einem Gasthermometer, so daß die Genauigkeit der Temperaturbestimmungen nicht festgestellt werden konnte.

M. W. Travers und A. G. C. Gwyer[4]) haben ein Platinthermometer außer bei höheren Temperaturen auch bei -78^0 und -189^0 verglichen.

Sie benutzten Callendars Formel $R = R_0\ (1 + \alpha\, T_p)$, wo R der Wert des Widerstands bei den Platintemperaturen ist, R_0 der Widerstand bei 0^0 und α der Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 100^0. Der Unterschied zwischen Platintemperatur und Gastemperatur kann man sich vorstellen durch $\Delta = \delta\left(\frac{T}{100} - 1\right)\frac{T}{100}$, δ muß dann ein konstanter Faktor sein. Es stellt sich aber heraus, daß, während δ für höhere Temperaturen 1,50 ist, für $-78{,}2^0$ für δ 1,84 gefunden wird, während in der Nähe von -190^0 $\delta = 1{,}90$ sein muß. Sie können aber nicht angeben, wieviel die Formel bei dazwischen gelegenen Temperaturen abweicht. Es ergibt sich, daß Callendars Formel für niedrige Temperaturen unbrauchbar ist. Der Temperaturkoeffizient des Platins nimmt für diese Temperaturen immer an Wert zu.

Schon im Jahre 1904 hatte Meilink[5]) in Leiden das Widerstandsthermometer und das Wasserstoffthermometer bei 8 Temperaturen zwischen 0^0 und -210^0 genau miteinander verglichen. Die Temperaturmessungen mit dem Wasserstoffthermometer waren genau bis auf $0{,}02^0$ im günstigsten, und $0{,}03^0$ im ungünstigsten Falle. Eine quadratische Formel gibt den Widerstand bis auf $0{,}2^0$ genau an, während eine kubische Formel eine Genauigkeit von $0{,}05^0$ erreichte.

§ 3. Durch diese Untersuchungen war es immer deutlicher geworden, daß der Verlauf des Widerstands bei niedrigen Temperaturen ein ganz andrer werden muß als bei gewöhnlichen Temperaturen.

Ist doch der Temperaturkoeffizient des Platins bei 0^0 C bedeutend größer als der Spannungskoeffizient der permanenten Gase, während die Abnahme bis zu der Temperatur flüssiger Luft noch immer zunahm. Die Frage warf sich auf: wird der Widerstand des Platins schon bei einer Temperatur, die bedeutend über dem absoluten Nullpunkt liegt, Null werden oder tritt in dem Verlaufe der Kurve, die den Widerstand als eine Funktion der Temperatur vorstellt, eine bedeutende Veränderung ein.

Die erste Frage glaubte man allgemein in verneinendem Sinne beantworten zu müssen, im Hinblick auf die sonderbaren Folgerungen,

die man daraus ziehen könnte. Auf die zweite Frage erhält man durch die Untersuchungen, die sogar bis — 200° fortgesetzt wurden, noch keine deutliche Antwort.

Lord Kelvin[6]) glaubte, von theoretischen Gründen ausgehend, annehmen zu müssen, daß der Widerstand bei dem absoluten Nullpunkt unendlich würde. Diese Meinung beruhte größtenteils auf der Elektronentheorie der Metalle. Erstens kann der Dissoziationsgrad der Elektronen bei dem absoluten Nullpunkt Null sein oder wenn noch freie Elektronen vorhanden waren, würden sie sich nicht mehr bewegen. Diese Auffassung wurde durch die Untersuchungen Koenigsbergers[7]) über Metallsulfide und -oxyde noch gestärkt.

§ 4. Um hierüber also näheres festzusetzen, war eine Untersuchung bei Temperaturen unter — 200° C notwendig. Eine derartige Untersuchung ist zum ersten Male von Dewar[8]) angestellt worden.

Seine Wahrnehmungen tragen aber einen vorläufigen Charakter infolge ungenauer Bestimmung der Temperatur und Messung des Widerstands. Er kommt zu der Schlußfolgerung, daß der Widerstand eines reinen Metalles einem asymptotischen Wert sich zu nähern scheint. Auch gelangt er zu dem Ergebnis, daß die quadratische Formel für ganz niedrige Temperaturen allerdings unbrauchbar ist, was sogleich einleuchtet, wenn man bedenkt, daß in der Kurve, die den Widerstand als eine Funktion der Temperatur vorstellt, ein Wendepunkt eintritt. Er behauptet, daß die Kurve im allgemeinen die Form eines Integralzeichens hat, wobei aber das obere und das untere Ende nicht rein symmetrisch sind.

§ 5. Eine gewissenhafte Untersuchung des Widerstandes reiner Metalle ist in dem Kryogen-Laboratorium zu Leiden[9]) vorgenommen worden. Zunächst wurde ein Platinwiderstand genau mit einem Wasserstoffthermometer, dessen Genauigkeit 0,02° C betrug, verglichen. Aus mehreren Kontrollmessungen ergab sich, daß auch die Widerstandsmessungen dieselbe Genauigkeit aufwiesen. Diese Genauigkeit konnte erreicht werden durch eine sorgfältige Regulierung der Temperatur der Flüssigkeit, worin sich die beiden Thermometer befanden. Zu diesem Zwecke hielt man mittels einer großen Pumpe den Druck in dem Raume über der Flüssigkeit konstant.

Die Messung des Widerstands selbst war genau genug angesichts der Temperatur. Der Nullpunktswiderstand betrug 137 Ohm. Der Wahrnehmungsfehler betrug 0,001 Ohm, dieser entsprach also 0,002° C.

Der Widerstand wurde in runden Zahlen genommen bei — 30°, — 59°, — 89° in flüssigem Chlormethyl, bei — 103°, — 139°, — 159°

in flüssigem Äthylen bei —182°, —196°, —204°, —212°, —217° in Bädern von flüssigem Sauerstoff und bei —252°, —255°, —259° in Bädern von flüssigem Wasserstoff gemessen. Das Resultat dieser Vergleichung findet man in der Tabelle I.

Tabelle I.

Widerstände verschiedener Platindrähte.

Temperatur	*PtI* Durchm. 0,1 mm 1904	*PtIII* Durchm. 0,1 mm 1905	*PtV* Durchm. 0,1 mm 1905	*PtM* Durchm. 0,1 mm 1902	*Ptd* Durchm. 0,05 mm
0°	1.	1.	1.	1.	1.
— 30,53	0,87890	0,87860	0,87798		
— 58,56	0,76693	0,76652	0,76640		
— 87,54	0,64984	0,64923	0,64927		
— 87,92		0,64776			
— 103,83	0,58346			0,58720	
— 109,09	0,56204	0,56034	0,56127		
— 140,21	0,43313	0,43201	0,43182		
— 159,11	0,35370	0,35245	0,35206	0,35979	
— 182,79	0,25283	0,25154	0,25098	0,26022	0,27374
— 195,11	0,20043	0,19900	0,19856	0,20808	0,22294
— 204,68	0,15974	0,15819	0,15880		0,18355
— 212,18	0,12814	0,12653	0,12626	0,13630	0,15293
— 216,65	0,11016	0,10854	0,10824		
— 216,80		0,10797			
— 252,82	0,01421				0,040637
— 255,18	0,01244				0,03766
— 258,86	0,01072				0,03652

Es zeigt sich, daß der Verlauf des Widerstands unter —200° sich wesentlich verändert und daß sein Verhalten ganz anders geworden ist, wenn die Temperaturen flüssigen Wasserstoffs erreicht sind. Eine einfache Formel kann natürlich nicht mehr allen Beobachtungen unter 0° entsprechen. In der Linie, die den Widerstand als eine Funktion der Temperatur vorstellt, liegt bei ungefähr —180° ein Wendepunkt. Noch bis —195° kann eine quadratische Formel den Widerstand bis auf 0°,1 genau vorstellen.

Um alle Temperaturen in einer Formel zusammenzufassen, wurde ein exponentielles Glied $ce^{\frac{d}{T}}$ eingeführt, welches für die Berechnungen in $\frac{d}{T}$ und $\frac{e}{T^2}$ usw. umgesetzt wurde. In dieser Weise wurde mit

5 Konstanten der Widerstand mit einer Genauigkeit, entsprechend 0,044°, bestimmt.

Die Formel hat die Form:

$$\frac{W_t}{W_0} = 1 + at + bt^2 + ct^3 + d\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{273{,}09}\right] + e\left[\frac{1}{T^2} - \frac{1}{(273{,}09)^2}\right].$$

Die fünf beobachteten Temperaturen genügten dafür aber nicht völlig.

Mittels dieser Formel konnte der Wendepunkt in der Kurve gefunden werden. Unter dem Wendepunkt wurde die Abnahme des Widerstands mit der Temperatur bedeutend geringer. Das Minimum, wie es nach Kelvin zu erwarten war, wurde noch immer nicht erreicht.

§ 6. Aus der Untersuchung hat sich nun ergeben, daß der galvanische Widerstand eines Platindrahtes, der bei verschiedener Temperatur mit dem Gasthermometer auch bei niedriger Temperatur verglichen ist, sich für die Bestimmung der Temperatur ganz gut eignet. Es hat sich herausgestellt, daß die Angaben eines Platinwiderstandsthermometers schon während 5 Jahre konstante Werte bei gewöhnlichen und niedrigen Temperaturen geben [10]).

Die Temperatur eines Bades kann mit Hilfe dieses Thermometers während einer unbestimmten Zeit bis auf 0,01° konstant gehalten werden (l. c. 22).

Es bietet sich hier aber eine Schwierigkeit. Bekanntlich sind ganz kleine Beimischungen im Metall von sehr großem Einfluß auf den Temperaturkoeffizienten des Widerstands. Dieser Umstand führt Schwierigkeiten bei der Reproduktion eines *Pt*-Thermometers mit sich. Der Einfluß dieser Beimischungen wurde in Leiden in drei Fällen untersucht: 1°. Der Unterschied reiner Platindrähte, 2°. Der Unterschied reiner Golddrähte von verschiedener Herkunft, 3°. Das Verhalten einer Anzahl Gold-Silber-Legierungen mit ganz kleiner Quantität Silber.

§ 7. Es wurden 4 Platindrähte von mir untersucht. Diese Drähte rührten alle von Heraeus her. Vorher war schon von Meilink in Leiden ein Draht von Heraeus untersucht worden. In der Tabelle I findet sich das Jahr, worin der Draht bezogen worden ist. Hieraus ergibt sich, daß das Material bei Heraeus allmählich reiner geworden ist und zugleich, daß die Verunreinigung infolge des Ziehens (wie ich es bei den Golddrähten deutlich festgestellt habe) immer größer wird, je dünner der Draht ist, wenn keine besonderen Vorkehrungen getroffen werden. Zwei Drähte, die in einem Zwischenraum von einem Jahr geliefert worden waren, erwiesen bis −207° höchstens einen Unterschied von 0°,4 auf und durchschnittlich von 0°,3. Zwei zu gleicher Zeit ge-

zogene Drähte wiesen durchschnittlich einen Unterschied von 0,01° auf. Ein Draht von 0,05 mm konnte gar nicht mit einem Draht von 0,1 mm verglichen werden.

§ 8. Tabelle II gibt eine Übersicht der Platinwiderstände, die von verschiedenen Beobachtern bei niedrigen Temperaturen untersucht worden sind. Man ersieht, daß die Drähte Holborn Nr. 3, Bestelmeyer Nr. 2, Travers, Gwyer und Clay gut übereinstimmen, daß aber übrigens große Unterschiede vorkommen.

Tabelle II.

Temperatur	1896 Holborn und Wien			1901 Holborn		
	0,05 Nr. 1	0,1 Nr. 2	0,05 Nr. 5	0,1 Nr. 0	Englisch Nr. 2	0,15 Nr. 3
0°	1	1	1	1	1	1
— 78,2	0,7085	0,6990	0,6951	0,6957	0,6898	0,6977
— 182,6	—	—	—	—	—	—
— 189,0	0,2789	0,2478	0,2497	0,2466	0,2288	—
— 191,0	—	—	—	—	0,2211	0,2125
— 252,9	—	—	—	—	—	—

Fortsetzung von Tabelle II.

Temperatur	1901 Dewar Nr. 1	1904 Dewar Nr. 2	1904 Bestelmeyer		1905 Travers und Gwyer	1906 Clay 0,1 mm
			Nr. 1	Nr. 2		
0°	1	1	1	1	1	1
— 78,2	—	—	0,6977	—	0,6851	0,6878
— 182,6	0,3052	0,2625	—	—	—	0,2534
— 189,0	—	—	—	—	0,2223	0,2262
— 191,0	—	—	0,2495	0,2126	0,2137	0,2179
— 252,9	0,8590	0,0242	—	—	—	0,0141

Wie aus folgendem hervorgeht, ist aber die Möglichkeit vorhanden, daß man das Verhalten eines Drahtes über das ganze Gebiet der niedrigen Temperaturen feststellt, durch Vergleichung mit dem Verhalten eines andern Drahtes bei zwei Temperaturen (vgl. § 14).

§ 9. Auch andere Metalle, die leicht in reinem Zustande zu bekommen waren, wurden genau bis auf — 259° untersucht.

Dr. C. Hoitsema verschaffte uns Gold von den Münzen verschie-

dener Länder. Es wurde zu Drähten von 0,1 mm von Heraeus gezogen, der besonders die Drähte Au_{III}, Au_{IV} und Au_{V} (Tab. III) mit großer Sorgfalt behandelte. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß die Verunreinigung der Drähte nach dem Ziehen größer war als zuvor. Die Verunreinigung des Goldes wurde daher jedesmal nach dem Ziehen bestimmt. Sogar beim Abwaschen mit konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure nach jedem Zug wurde zwischen einem Golddraht von 0,1 mm und von 0,5 mm noch ein Unterschied wahrgenommen. Der Unterschied an Reinheit hat bei niedrigen Temperaturen aber schon einen bedeutenden Unterschied im Widerstand zur Folge. Aus der Tabelle ersieht man, daß der Unterschied im Widerstande bei — 103,8° ungefähr 0,5° entspricht, während dieser Betrag bei der niedrigsten Temperatur sogar einen Unterschied von mehr als 12° aufweisen würde.

Tabelle III.

Widerstände verschiedener Golddrähte.

Temperatur	Au_0 0,03 Proz. Unreinheit	Au_{III} 0,015 Proz. Unreinheit	Au_{IV} Durchm. 0,1 mm 0,005 Proz. Unreinheit	Au_{IVa} Durchm. 0,5 mm 0,005 Proz. Unreinheit	Au_{V} 0,005 Proz. Unreinheit
0°	1.	1.	1.	1.	1.
— 103,83	0,60545	0,59601	0,59389	0,59179	0,59306
— 183,00	0,30070	0,27653	0,27177		0,27096
— 197,87	0,23908	0,21456	0,20963		0,20871
— 205,01	0,20992				0,17897
— 215,34	0.16681	0,14058	0,13407		0,13337
— 252,93	0,04554	0,01602	0,008743		0,008103
— 255,13			0,006459	0,005909	0,005691
— 258,81	0,03982	0,01095	0,004265		0,003601
[— 261]					0,002713
[— 262]			0,003257		0,002526

Man könnte glauben, daß dieser Unterschied auch der verschiedenen Härte zuzuschreiben wäre. Die Drähte waren aber beide längere Zeit stark erhitzt in der nämlichen Form, als die, in welcher sie sich befanden, als die Veränderung im Widerstand bestimmt wurde, während außerdem nach Matthiessens[12]) Erfahrung die Härte zwar einen Unterschied im Widerstand, aber nicht im Temperaturkoeffizienten im Gefolge hatte.

§ 10. Das untersuchte Silber erhielten wir in derselben Weise, es enthielt nach dem Ziehen 0,18 Proz. Verunreinigung, der Nullpunktswiderstand des Drahtes betrug 21,5 Ohm.

Tabelle IV.
Veränderung des Widerstands reiner Metalle mit der Temperatur.

Temperatur	Widerstand *Ag*	Temperatur	Widerstand *Pb*	Temperatur	Widerstand *Hg*	Temperatur	Widerstand *Bi*
99,76	1,41089	+ 16,33	1,0652	0°	4,3436	12,70°	1,05165
0°	1	0°	1		(1,0000*)	0	1
— 103,81	0,58087	— 103,63	0,59548	— 183,00	0,34279	— 103,71	0,63649
— 139,87	0,43282	— 183,65	0,29439	— 197,87	0,26879	— 139,88	0,52865
— 183,57	0,24679	— 195,15	0,25252	— 205,01	0,24105	— 164,05	0,46246
— 195,17	0,19703	— 204,52	0,21742	— 215,34	0,20597	— 182,73	0,41435
— 204,67	0,15528	— 216,61	0,17129	— 252,93	0,05641	— 195,17	0,38478
— 252,92	0,008913	— 252,78	0,03032	— 258,81	0,03369	— 204,68	0,36064
— 259,22	0,006942	— 255,07	0,02314			— 216,01	0,33014
		— 258,70	0,01311			— 253,01	0,22329
						— 255,34	0,21388
						— 258,86	0,19574

*) Die Widerstände sind ausgedrückt in dem extrapolierten Widerstand für festes Quecksilber bei 0° als Einheit.

Dann wurde der Widerstand des Bleis, das in die Form eines schmalen Bandes gebracht war, untersucht, und zwar in Paraffin, um es vor chemischen Einwirkungen zu schützen. Die Verunreinigung betrug unter 0,015 Proz. Der Nullpunktswiderstand war 3,2 Ohm.

Als reinstes Metall konnte man ohne Zweifel Quecksilber nehmen. Es wurde sehr sorgfältig einige Male in vacuo destilliert.

Das Quecksilber befand sich in einem dünnen spiralförmigen Kapillarrohr, in das man Platindrähte als Leitungsdrähte eingeschmolzen hatte. Die Spirale stand in einem Zylinderglas mit flüssigem Pentan, damit der Quecksilberdraht von unten herauf abkühlte. Zwischen den Messungen wurde der Draht mittels flüssiger Luft kühl gehalten. Der Widerstand bei 0° war 97 Ohm. Der Widerstand festen Quecksilbers zu 0° extrapoliert betrug 22 Ohm.

Schließlich wurde noch die Veränderung einer Wismutspirale von Hartmann-Braun festgestellt, die zur Bestimmung der Stärke magnetischer Felder diente. Das Resultat war, daß die Abnahme des Widerstands bei Wasserstofftemperaturen von ganz andrer Natur war als bei höheren Temperaturen. Daß auch hier noch kein Minimum gefunden wurde, weist darauf hin, daß das Material rein war. Gelangten doch Dewar und Fleming[13]) bei ihren ersten Untersuchungen zu

einem Minimum-Widerstand des Wismuts bei ungefähr —80°. Ihr späterer Wismutdraht muß aber reiner gewesen sein als das zu unserer Verfügung stehende Material. Der Widerstand des Wismuts bei ihnen, ausgedrückt in dem bei 0° als Einheit, war bei —182,73° 0,3857, während der Widerstand bei uns 0,41435 betrug.

Hier hat sich also aufs neue gezeigt, daß die Reinheit des Metalls von überaus großem Einfluß auf den Temperaturkoeffizienten des Widerstands ist. Eine nähere Bestätigung bringt eine Untersuchung von F. C. Blake[14]) im Bosscha-Laboratorium von Dubois. Dieser hat verschiedene Spiralen aus elektrolytischem Wismut untersucht und gibt zur Vergleichung eine graphische Vorstellung verschiedener Spiralen gleichen Ursprungs. Hieraus ersieht man, daß die Abweichung des Widerstands der Wismutspiralen von Hartmann & Braun bei niedrigen Temperaturen erheblich größer wird als ½ Proz., wie man für Temperaturen über 0° annehmen darf.

Diese letzteren 4 Widerstände sind in der Tabelle IV zu finden. In einer graphischen Darstellung (Tafel V), welche die Widerstände gleich als eine Funktion der Temperatur angibt, würde das Eigenartige der Linie wenig zutage treten. Deshalb wurde von mir der Unterschied zwischen dem wahrgenommenen Widerstand und dem Widerstand, der proportional der absoluten Temperatur berechnet werden kann, als eine Funktion der Temperatur ausgesetzt. Die Ordinate stellt also für die verschiedenen Metalle den Wert von $\frac{T}{273{,}09} - \frac{W_t}{W_0}$ vor. Wir sehen, daß noch immer kein Minimum gefunden wird.

§ 11. In der letzten Zeit ist unsere Kenntnis des Widerstands der Metalle noch bedeutend vermehrt durch die Beobachtungen von Kamerlingh Onnes[15]) bei den Temperaturen des flüssigen Heliums. Es zeigte sich, daß der Widerstand eines Platindrahtes bei den Temperaturen 4,3° und 1,5° K in flüssigem Helium denselben Wert aufweist und wir müßten also annehmen, daß der Widerstand in der Nähe des absoluten Nullpunktes sich einem kleinsten Werte asymptotisch nähert (vgl. Tabelle V). Die Annahme liegt ganz auf der Hand, daß die Größe dieses geringsten Widerstands von der Unreinheit des Materials abhängig ist, da ja diese einen additiven Widerstand mit sich bringt, der nahezu unabhängig von der Temperatur ist (vgl. § 14).

Man verwendete dieses Resultat als man untersuchte, wie reines Gold sich wahrscheinlich bei den Temperaturen des flüssigen Heliums verhalten würde.

Aus den Kurven von Fig. 1 ersieht man, daß der Widerstand von Platin- und Golddrähten von verschiedener Reinheit bei den tiefen Temperaturen in derselben Weise sich vermindert. Wir wissen, daß der Unterschied in der Reinheit zwischen dem Draht Au_{III} und den Drähten Au_{IV} und Au_{V} ungefähr 0,01 Proz. ist. Wir können deshalb in Be-

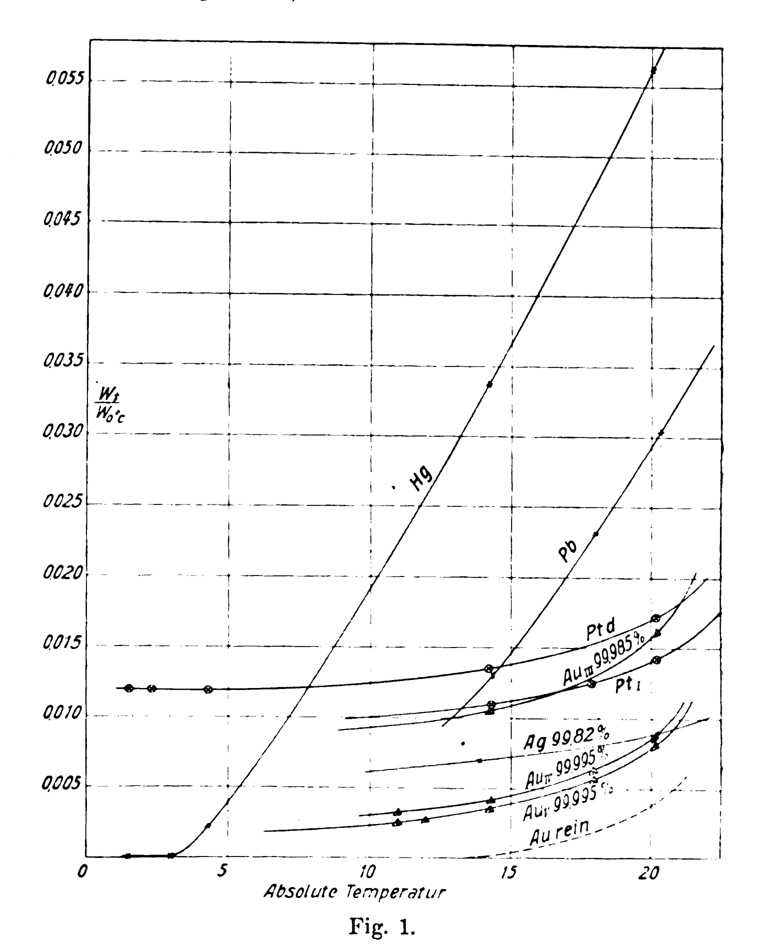


Fig. 1.

ziehung auf § 14 die Kurven für den Widerstand ganz reinen Goldes ziehen. Diese Kurve würde der Temperaturachse schon bei 13° K sehr nahe kommen. Für Quecksilber fand Kamerlingh Onnes den Wert von $\frac{W_t}{W_0}$ tatsächlich bei 3° K und 1°,5 K verschwindend klein.

Es fällt hierbei auf, daß die Kurven von *Ag* und *Pb* auf ganz andere Weise der Temperaturachse sich nähern als *Pt*, *Au* und *Ag*. Es wird mit der Tatsache zusammenhängen, daß sie Leiter der ersten Klasse und nur durch Metalle derselben Klasse verunreinigt sind. Diese Verunreinigungen haben keinen additiven Widerstand zur Folge (vgl. § 13). Übrigens wird auch ihr niedriger Schmelzpunkt vom Einfluß sein.

Tabelle V.
Widerstände von Platin-, Gold-, und Quecksilber-Draht.

Temperatur	Platin	Gold	Quecksilber
273°,1 k	1,—	1,—	1,—
20,1	0,0170	0,01602	0,05641
14,3	0,0136	0,01095	0,03369
4,3	0,0119		0,0021
3,0			0,00003
2,3	0,0119	0,000	
1,5	0,0119		0,00003

§ 12. Es ist deutlich, daß die beobachtete Abnahme des Widerstands von großer Bedeutung für die Vorstellung ist, die wir uns von der elektrischen Leitung der Metalle bilden müssen. Nernst[16]) glaubte, daß das Verhalten des galvanischen Widerstands Analogie mit dem Verhalten der spezifischen Wärme der Metalle bei tiefen Temperaturen zeige, und er hat daraus gefolgert, daß auch der Widerstand bei den tiefsten Temperaturen mit den Eigen-Frequenzen der Elektronen im Metall zusammenhängen könne, wie diese nach Plancks und Einsteins Strahlungstheorien vorkommen. Er hat mit einer ähnlichen Formel als die, welche für die Darstellung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen dienen kann, auch den Widerstand dargestellt. Diese Formel lautet:

$$W = \frac{A}{e^{\frac{a}{T}} - 1} + B.$$

In dieser Formel ist $a = \beta \nu$, wo β nach Planck die Energie eines Vibrators ist, der ν als Frequenz hat. Er wendet diese an z. B. auf die von uns beobachteten Widerstände des Bleis. Es geht hieraus aber hervor, daß diese Formel den Widerstand bei höheren Temperaturen nicht mehr darstellen kann, entspricht doch bei 0° C der Unterschied ungefähr 25°. Noch größer ist dieser Unterschied bei einem von Nernst selbst untersuchten Platindraht.

Kamerlingh Onnes[15]) hat eine andere Berechnung gegeben, ausgehend von Rieckes[18]) Betrachtungen, nur mit einer andern Voraussetzung, über die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Nach Riecke wäre diese in Beziehung auf die Ausdehnung des Materials der Wurzel der absoluten Temperatur umgekehrt proportional, während Kamerlingh Onnes voraussetzt, daß sie der Wurzel der Vibrationsenergie umgekehrt proportional wäre, wie diese in der Formel Plancks und Einsteins vorhanden ist.

$$L = \frac{q'}{\sqrt{E_T}} \qquad E_T = 3R \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}.$$

Diese Formel kann unter der Voraussetzung vereinfacht werden, daß $\frac{A}{T}$ bei 0° C schon gering ist,

$$\frac{W_T}{W_0} = \frac{T - \frac{1}{4}a}{273{,}1 - \frac{1}{4}a}.$$

Hierin ist $a = \beta \nu$. Nach Nernst ist a aus der spezifischen Wärme berechnet gleich 70 und nach Einstein aus der Elastizität gleich 104. Kamerlingh Onnes hat den Wert 54 verwendet.

Im allgemeinen stimmen die Werte der Formel von 0° bez. — 215° ganz gut mit den Beobachtungen überein, bei den tieferen Temperaturen weniger. Dies ist mehr der Fall mit der Formel, die von Lindemann[17]) gegeben wird.

Dieser leitet eine Formel für die elektrische Leitfähigkeit ab, indem er von der Voraussetzung ausgeht, daß die freien Elektronen im Metall nicht mit den Atomen selbst zusammenstoßen, wie von Riecke[18]) angenommen wird, sondern mit einem elektrischen Kern im Atom. Dieser Kern wird bei höherer Temperatur vibrieren, wie Planck in seiner Theorie ausgearbeitet hat. Die Amplitude kann in der Vibrationsenergie ausgedrückt werden. Die Möglichkeit eines Zusammenstoßes wird dadurch gesteigert und die mittlere freie Weglänge wird kleiner in dem Verhältnis der Amplitude des vibrierenden Kernes zum Kernradius. Er nimmt dabei mit Thomson[19]) an, daß die Anzahl freier Elektronen proportional $\sqrt{T}$ zunimmt. Hieraus geht hervor, daß die mittlere freie Weglänge der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sein muß. Lindemann geht von dieser Voraussetzung aus. Sie wird noch einigermaßen unterstützt durch Thomsons[20]) Betrachtungen über die Abnahme des Widerstands in einem magnetischen

Feld. Thomson berechnet, daß sich diese Abnahme durch eine Formel $\frac{dW}{W} = - \frac{1}{3} H^2$ finden läßt.

Lindemann leitet, ausgehend von obigen Betrachtungen, für den Widerstand die Formel ab:

$$W = \frac{A^2}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} + \frac{2 A B}{\sqrt{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}} + B^2.$$

Diese Formel wird für geringe Werte des T reduziert zu:

$$W = \frac{A^2}{e^{\frac{\beta \nu}{T}}} + \frac{2 A B}{e^{\frac{\beta \nu}{2T}}} + B^2,$$

während sie für größere Werte des T in

$$W = \frac{A^2}{\beta \nu} T + B^2$$

übergeht.

Der Widerstand des Bleis (vgl. § 10) wird von Lindemann aus der Formel berechnet:

$$W = 0{,}415 \left\{ \frac{0{,}54}{e^{\frac{70}{T}} - 1} + \frac{0{,}3}{\sqrt{e^{\frac{70}{T}} - 1}} + 0{,}0004, \right\}$$

der des Silbers mittels der Formel:

$$W = \frac{0{,}54}{e^{\frac{160}{T}} - 1} + \frac{0{,}3}{\sqrt{e^{\frac{160}{T}} - 1}} + 0{,}0018.$$

Obgleich diese Formel den Widerstand bei den tiefsten Temperaturen in flüssigem Helium nicht darstellen kann, so entspricht sie doch besonders schön den von uns beobachteten Widerständen des Bleis und Silbers von 14° bis $\pm 80°$ K. Darüber beträgt die Abweichung ungefähr 1° C. Es kann hier als ein glücklicher Umstand betrachtet werden, daß der Wert des $\beta \nu$ in den Formeln dem Werte der aus der spezifischen Wärme berechneten Eigenfrequenzen entnommen ist.

Für den Widerstand reinen Goldes habe ich die Formel berechnet:

$$W = \frac{0{,}4083}{e^{\frac{122}{T}} - 1} + \frac{0{,}2060}{\sqrt{e^{\frac{121}{T}} - 1}}.$$

Tabelle VI.
Widerstand reinen Goldes.

Absolute Temperatur	W beob.	W ber.	$W_{beob.} - W_{ber.}$
273,1	1.	0,9994	+ 0,0006
169,3	0,5931	0,5873	58
90,1	0,2710	0,2637	73
75,2	0,2087	0,2026	61
68,1	0,1790	0,1739	51
57,8	0,1334	0,1328	6
20,2	0,0081	0,0105	— 24
18,0	0,0057	0,0068	— 11
14,3	0,0036	0,0030	+ 6

Nach Laws[21]) würde die Formel $\frac{dW}{W} = -\,{}^1/_3\,H^2$ von Thomson für Kadmium und Zink durch seine Wahrnehmungen bestätigt. Dieser hat den Widerstand des Kadmiums und Zinks in einem magnetischen Felde bzw. zwischen 98° bis — 186° C und 56,1° bis — 186° C untersucht. Der Theorie gemäß müßte der Wert $\frac{1}{H^2}\,\frac{dW}{W} \times 10^{12}$ proportional $\frac{1}{T^3}$ sein. Es bleibt nur fraglich, ob wir Laws unbedingt in seiner Meinung recht geben können, daß die Theorie durch die Beobachtungen bestätigt wird. In Tabelle VII finden sich die Resultate seiner Beobachtungen.

Tabelle VII.

Kadmium			Zink		
Temperatur	$\frac{1}{H^2}\,\frac{dW}{W} \times 10^{12}$ beobachtet	$\frac{1}{H^2}\,\frac{dW}{W} \times 10^{12}$ berechnet	Temperatur	$\frac{1}{H^2}\,\frac{dW}{W} \times 10^{12}$ beobachtet	$\frac{1}{H^2}\,\frac{dW}{W} \times 10^{12}$ berechnet
98	0,99	0,99	56,1	0,54	0,50
55	1,60	1,44	18,5	0,87	0,71
16	2,65	2,06	— 186	18,—	27,—
— 186	51,—	76,—			

In der dritten Reihe der Tabelle VII ist der Mittelwert für verschiedene Felder berechnet, die man für $\frac{1}{H^2}\,\frac{dW}{W} \cdot 10^{12}$ der Theorie gemäß finden müßte, in der zweiten Reihe der Durchschnittswert, der

von Laws gefunden wurde. Man ersieht daraus, daß die Unterschiede ziemlich groß sind, erheblich größer jedenfalls als die Abweichungen von den beobachteten Durchschnittswerten, die nur einige Prozente betragen. Eine nähere Bestätigung ist hier allerdings vonnöten.

§ 13. Um den Einfluß einer geringen Beimischung auf den Widerstand eines Metalls genauer kennen zu lernen, wurde eine systematische Untersuchung von mir angestellt[22]). Als Material wurde ganz reines Gold gewählt, mit einer geringen Quantität Silber vermischt, zunächst weil wir durch Dr. Hoitsemas Fürsorge ganz reines Gold bekommen konnten und auch weil es für Gold-Silberlegierungen ganz genaue Widerstandsangaben von 0^0—100^0 C von Matthiessen und Vogt[12]) gibt.

Matthiessen teilt die Metalle in 2 Klassen ein, nämlich:

a) Die Metalle, die nach Mischung mit einem andern von derselben Klasse einen Widerstand aufweisen, welcher aus dem Widerstand der beiden Komponenten im Verhältnis ihrer relativen Volumina zusammengesetzt ist, und

b) die Metalle, die nach Mischung mit einem andern von derselben Klasse oder von Klasse a einen Widerstand aufweisen, der erheblich größer ist als der, welcher aus ihrem einfachen Volumenverhältnis hervorginge. Diese zweite Klasse der Metalle bietet zugleich eine bedeutende Veränderung im Temperaturkoeffizienten.

Matthiessen gelangte bei seinen Untersuchungen zu einer empirischen Beziehung zwischen den bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Widerständen W_t und den Widerständen, die sich aus den Volumina der Komponenten ergeben würden, W_t'. Er findet $W_t - W_t' =$ konstant.

Diesen Unterschied nannten wir bei unsern Untersuchungen den additiven Widerstand der Legierung. Demgemäß hatte Fleming bei einer Untersuchung einzelner Metalle bis -190^0 C bemerkt, daß die Kurve, die den Widerstand als eine Funktion der Temperatur vorstellt, infolge der Unreinheit der Metalle verschoben wurde, ohne daß sie eine andere Form erhielt.

Zu den Metallen in Klasse b gehört auch Gold und Silber. Die Beimischung der Goldlegierungen wurde nach der Untersuchung des Widerstands bestimmt.

Sie betrug 0,396 Proz., 0,476 Proz., 0,524 Proz., 0,868 Proz. und 1,402 Proz.; außerdem 2 Goldlegierungen mit 20,05 Proz. und 48,020 Proz. an Silber.

Eine Legierung von 79,986 Proz. Silber konnte wegen ungewöhnlicher Sprödigkeit nicht untersucht werden.

§ 14. Das Resultat war, daß der additive Widerstand bei den 5 ersten Legierungen der Quantität Beimischung proportional war mit einer Abweichung von durchschnittlich nur 3 Proz.

Tabelle VIII.

Spezifischer Widerstand von Gold-Silber-Legierungen. Veränderung mit der Temperatur.

Temperatur	Spezifischer Widerstand	Berechneter spezifischer Widerstand	Additiver Widerstand	Mittlerer add. Widerstand	Mittl. add. Widerstand 1 Proz. (Vol.) Silber
Nr. I.		Vol. Silber 0,00726			
0°	0,02371	0,02137	0,00233	0,00272	0,00374
— 103,83	0,01530	0,01267	0,00263		
— 182,73	0,00881	0,00580	0,00300		
— 252,92	0,00307	0,00017	0,00290		
Nr. II.		Vol. Silber 0,00872			
0°	0,02416	0,02136	0,00280	0,00315	0,00361
— 103,83	0,01570	0,01266	0,00304		
182,73	0,00916	0,00580	0,00335		
— 252,92	0,00359	0,00017	0,00341		
Nr. III.		Vol. Silber 0,00960			
0°	0,02444	0,02136	0,00308	0,00340	0,00353
— 103,83	0,01596	0,01266	0,00329		
— 182,73	0,00940	0,00580	0,00360		
— 252,92	0,00380	0,00017	0,00363		
Nr. IV.		Vol. Silber 0,01586			
0°	0,02637	0,02130	0,00506	0,00555	0,00350
— 103,83	0,01806	0,01263	0,00543		
— 182,73	0,01161	0,00578	0,00582		
— 252,92	0,00606	0,00017	0,00588		
Nr. V.		Vol. Silber 0,02550			
0°	0,02930	0,02123	0,00806	0,00842	0,00330
— 103,83	0,02093	0,01258	0,00834		
— 182,73	0,01443	0,00575	0,00867		
— 252,92	0,00876	0,00017	0,00858		

Temperatur	Spezifischer Widerstand	Berechneter spezifischer Widerstand	Additiver Widerstand	Mittlerer add. Widerstand	Mittl. add. Widerstand 1 Proz. (Vol.) Silber
Nr. VI.		Vol. Silber 0,31557			
0°	0,09197	0,01918	00,7279	0,0725	
— 103,83	0,08397	0,01128	0,07269		
— 182,73	0,07756	0,00504	0,07251		
— 252,92	0,07211	0,00016	0,07195		
Nr. VII.		Vol. Silber 0,62928			
0°	0,09937	0,01736	0,08200	0,0817	
— 103,83	0,09137	0,01015	0,08122		
— 182,73	0,08642	0,00445	0,08197		
— 252,92	0,08168	0,00015	0,08153		

An zweiter Stelle fand sich, daß Matthiessens Regel bestätigt wurde bis zu der Temperatur flüssigen Wasserstoffs. Der additive Widerstand blieb konstant, nur bei den tiefsten Temperaturen schien er etwas größer werden zu wollen. Der additive Widerstand eines Golddrahtes von 1 M/1 cm² betrug für 1 Vol.-Proz. Silber als Beimischung 0,00360 Ohm. Bei den Legierungen mit großem Silbergehalt betrug die Abweichung von dem Durchschnittswert weniger als ½ Proz.

Tabelle IX.

Widerstände, Gold-Silberlegierungen.

Temperatur	I	II	III	IV	V
	0,726 Proz. Vol.-*Ag*	0,872 Proz. Vol.-*Ag*	0,960 Proz. Vol.-*Ag*	1,586 Proz. Vol.-*Ag*	2,550 Proz. Vol.-*Ag*
+ 99,30		1,33997		1,31205	1,27422
0°	1.	1.	1.	1.	1.
— 103,83	0,64549	0,65001	0,65303	0,68497	0,71427
— 139,87	0,52204	0,52794	0,53184	0,59588	0,61458
— 182,73	0,37189	0,37920	0,38483	0,44014	0,49260
— 183,55	0,36890	0,37629	0,38194	0,43774	0,49028
— 195,17	0,32771	0,33536	0,34147	0,40226	0,45638
— 204,67	0,29295	0,30111	0,30766	0,36864	0,42821
— 216,91	0,24826	0,25674	0,26359	0,32934	0,39136
— 252,92	0,13949	0,14858	0,15584	0,22983	0,29904
— 259,22	0,13252	0,14170	0,14885	0,22205	0,29299

Temperatur	VI	VII
	31,557 Proz. Vol.-*Ag*	62,928 Proz. Vol.-*Ag*
0°	1.	1.
— 102,99	0,91304	0,92651
— 183,00	0,84304	0,87620
— 197,87	0,82902	0,86510
— 205,01	0,82280	0,85974
— 215,34	0,81288	0,85157
— 252,93	0,78406	
— 255,13	0,78252	0,82828
— 258,11	0,78052	0,92723
[— 261,—]	0,78126	

Ausgehend von diesen Resultaten (vgl. Tabelle IX) konnte eine allgemeine Formel für den Widerstand der Gold-Silberlegierungen von kleinem Gehalt für jede Temperatur gegeben werden. Es muß dann in der Formel des reinen Goldes (§ 12) eine dritte Konstante eingeführt werden, welche von der Konzentration des Silbers abhängt. Die Formel wird

$$W_x = (1 - 0{,}151\,x)\left[\frac{0{,}4083}{e^{\frac{122}{T}} - 1} + \frac{0{,}2060}{\sqrt{e^{\frac{122}{T}} - 1}}\right] + 0{,}151\,x.$$

x sind die Vol.-Proz. des Silbers.

Wenn man die Werte wieder auf 1 Ohm für 0° C berechnet, sind die Abweichungen von den Beobachtungen in Tabelle IX weniger als 0,02 Ohm. Mit Rücksicht auf dieses Ergebnis ist es deutlich, daß man die Schwierigkeit bei der Reproduktion eines Widerstandsthermometers leicht beseitigen kann. Kann man doch die Veränderung des Widerstands eines Drahtes aus dem eines andern berechnen, wenn man nur zwei Vergleichungspunkte hat. Es sind nämlich:

$$w_{0_1} = w'_{0_1} + a\,x_1 \quad \text{und} \quad w_{0_2} = w'_{0_2} + a\,x_2\,,$$

wobei wir voraussetzen, daß w_{0_1} und w_{0_2} als Einheit genommen wird und $a\,x_1$ und $a\,x_2$ die additiven Widerstände sind:

$$w_{t_1} = w'_{0_1} f(t) + a\,x_1 \quad \text{und} \quad w_{t_2} = w'_{0_2} f(t) + a\,x_2\,,$$

$$w_{t_2} - w_{t_1} = a\,(x_2 - x_1)\,[1 - f(t)] = a\,(x_2 - x_1)\left[1 - \frac{w_{t_1} - a\,x_1}{1 - a\,x_1}\right]$$

$$w_{t_2} - w_{t_1} = \alpha\left[\frac{1 - w_{t_1}}{1 - \beta}\right]$$

$$w_{t_2} = w_{t_1}\left(1 - \frac{\alpha}{1-\beta}\right) + \frac{\alpha}{1-\beta}$$

$$w_{t_2} = w_{t_1} C_1 + C_2 .$$

Nernst[16]) hat mit Hilfe einer ähnlichen Formel den Unterschied zwischen zwei von mir untersuchten Platindrähten ausgerechnet und gefunden, daß die Formel bestätigt wurde. Er setzt aber in seiner Formel $\beta = 0$ voraus; dies bedeutet, daß der eine Draht absolut rein sein müßte, was man im allgemeinen nicht voraussetzen darf.

§ 15. Diese Resultate setzen uns instand, die Theorie Rayleighs[23]) und Liebenows[24]) auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Rayleigh setzte voraus, daß der additive elektrische Widerstand einer Legierung einen thermoelektrischen Ursprung habe. Sollte man annehmen, daß die Legierung aus dünnen Lagen der reinen Metalle besteht, so wird an jedem Berührungspunkt ein Peltier-Effekt entstehen, welcher abwechselnd eine Erhitzung und Abkühlung zur Folge hat. Diese Temperaturunterschiede geben hinwiederum einen thermoelektrischen Strom, welcher dem ursprünglichen Strom entgegengesetzt ist und so dieselbe Wirkung wie ein größerer Widerstand hat.

Wenn man diese Theorie ausarbeitet, gelangt man für den additiven Widerstand zu der Formel:

$$A = \frac{T E^2}{\frac{K}{V} + \frac{K_1}{V_1}} .$$

(Clay Diss., S. 87.)

Hier stellt T die absolute Temperatur vor, E die elektromotorische Kraft pro Grad bei der Temperatur T, K und K_1 die Koeffizienten der Wärmeleitung und V und V_1 die Volumina der Komponenten pro Volumeneinheit der Legierung. Der Theorie gemäß müßte TE^2 konstant bleiben mit der Temperatur. Um hierüber Gewißheit zu erlangen, wurde von mir die thermoelektrische Kraft des Gold-Silbers, desselben Materials der Widerstandsdrähte zwischen $+100^0$ und -258^0 bestimmt. Eine derartige Beziehung war aber gar nicht vorhanden, während außerdem der Wert des TE^2 von ganz anderer Ordnung war wie der aus dem additiven Widerstand berechnete.

Bei der thermoelektrischen Untersuchung zeigte es sich noch, daß E für die tiefsten Temperaturen erheblich größer wird, so daß die Empfindlichkeit sich bei den tiefsten Temperaturen größer erwies, als die andrer bekannter Thermokräfte. Die Untersuchung wurde mit großer Sorgfalt mit dem Apparat durchgeführt, der in Comm. Phys. Lab. Leiden, Nr. 95, beschrieben worden ist.

Tabelle X.

Temperatur	Beobachtete elektromotorische Kraft in Millivolt	Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung	Thermoelektrische Kraft E in Millivolt	T	E^2T
+ 100	0,0115	0	0,000192	373,09	0,0$_3$0137
+ 70	0,0064	+ 0,0006	0,000176	343,09	0,0$_3$0106
+ 56	0,0042	+ 0,0006	0,000144	329,09	0,0$_3$0068
+ 26	0,0010	0,0005	0,000058	299,09	0,0$_3$0010
+ 15,5	0,0006	0,0005	0,000028	288,59	0,0$_3$0002
+ 6	—	—	0	279,09	0
0	—	—	0,000016	273,09	0,0$_5$0007
— 7	0,0004	0,0002	— 0,000035	266,09	0,0$_3$0003
— 23	0,0010	0	— 0,000074	250,09	0,0$_3$0014
— 70,5	0,0137	—	— 0,000186	202,59	0,0$_3$0070
— 103,95	0,01528	0	— 0,000312	169,14	0,0$_3$0165
— 164,04	0,05124	+ 0,00221	— 0,000932	109,05	0,0$_3$0947
— 182,75	0,06952	— 0,00037	— 0,001317	90,34	0,0$_3$1569
— 195,17	0,08470	— 0,0035	— 0,001648	77,92	0,0$_3$2118
— 204,68	0,09872	— 0,0066	— 0,001948	68,41	0,0$_3$2598
— 212,82	0,11356	— 0,00876	— 0,002241	60,27	0,0$_3$3029
— 216,01	0,11972	— 0,00998	— 0,002366	57,08	0,0$_3$3195
— 252,86	0,24742	— 0,0017	— 0,004269	20,23	0,0$_3$3687
— 255,34	0,26304	+ 0,0031	— 0,004432	17,75	0,0$_3$3487
— 258,61	0,28912	+ 0,0143	— 0,004654	14,48	0,0$_3$3136

In der Tabelle X finden sich die Resultate der Messungen der thermoelektrischen Kraft Gold-Silber. Eine Formel für die elektromotorische Kraft mit fünf Konstanten: $F = at + bt^2 + ct^3 + dt^4 + et^5$ wurde berechnet, um so gut wie möglich die Beobachtungen anzugeben. Die dritte Kolumne zeigt die Unterschiede zwischen dieser Berechnung und der Beobachung. In der vierten Reihe ist aus der Formel F die thermoelektrische Kraft bei jeder Temperatur pro Grad bestimmt mittels der Formel:

$$E = a + 2bt + 3ct^2 + 4dt^3 + 5ct^4.$$

Aus Reihe 6 ersieht man, daß E^2T nicht konstant ist.

§ 16. Haben wir nun einige Voraussetzungen oder Resultate, die wir zum Aufbau einer neuen Theorie verwenden können?

Zunächst hat Guertler[25]), ausgehend von zahlreichen Untersuchungen, dargelegt, daß der additive Widerstand der Metalle mit

dem Auftreten von Mischkristallen zusammengeht. Ein Bericht hierüber ist schon in diesem Jahrbuch (V, S. 17) erschienen. Dieser hilft uns aber nicht bei der näheren Erklärung dieser Erscheinung.

§ 17. Im Anschluß an die Elektronentheorie, wie sie von Riecke, Drude und Lorentz entwickelt wurde, hat Schenck[26]) es versucht, eine andere Ursache für den additiven Widerstand zu finden. Er geht von Guertlers Resultat aus, daß das Auftreten des additiven Widerstands mit dem Vorhandensein einer Reihe Mischkristalle zusammengeht. Er nimmt dann an, daß bei der Wärmeleitung nicht nur die freien Elektronen, sondern auch die neutralen gelösten Moleküle in der festen Metallösung an der Überführung der kinetischen Energie beteiligt sind. In dieser Weise erklärt er die Abweichungen der Wiedemann-Franzschen Regel von dem Verhältnis zwischen Wärme- und Elektrizitätsleitung bei den Metallegierungen, welche in mehreren Fällen mit Hardebecks[28]) Beobachtungen gut übereinstimmen. Aus demselben Grund wurde von Schenck und Bernoulli[27]) der Wert der thermoelektrischen Kraft einer Legierung mit dem reinen Lösungsmetall angegeben. Wenn wir das Resultat von Bernoullis[29]) Untersuchung über die optischen Konstanten von Metallegierungen mit in Betracht ziehen, so können wir mit einiger Gewißheit annehmen, daß die Anzahl freier Elektronen in der Legierung von derselben Ordnung ist wie die in den reinen Metallen. Da die Elektronentheorie uns lehrt, daß der galvanische Widerstand der Anzahl freier Elektronen und der mittleren freien Weglänge umgekehrt proportional ist, bleibt keine andere Möglichkeit übrig, als daß wir uns vorstellen, daß die freien Elektronen auf ihrer Bahn in der Legierung mehr aufgehalten werden als in dem reinen Metall, wenn man die Grundlagen dieser Theorie beibehalten will.

Um diese Zunahme des Widerstands zu erklären, sucht Schenck eine Analogie mit der Zunahme der Reibung bei der Mischung zweier Gase. Es ist aber sehr fraglich, ob diese beiden von derselben Natur sind. Beträgt doch die Zunahme der Reibung, die bei den Gasmischungen wahrgenommen wird, nur einige Prozente, während die Zunahme des galvanischen Widerstands z. B. bei Konstantan ungefähr 25 mal den ganzen Widerstand der reinen Metalle übertrifft.

§ 18. Lindemann hat bei seiner Ableitung vorausgesetzt, daß die freien Elektronen mit den vibrierenden Kernen in den Atomen zusammenstoßen. Anläßlich dieser Annahme habe ich einmal erwogen, wie der Widerstand sich verändern würde bei der Annahme, daß die Elektronen in einer Legierung mit den vibrierenden Kernen und auch mit

den gelösten Metallatomen zusammenstoßen. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen wird dadurch in einem bestimmten Verhältnis verkleinert und der Widerstand vergrößert. Diese Annahme entspricht besonders der Tatsache, daß der additive Widerstand bei allen Temperaturen gleich groß ist. Meine Beobachtung lehrte, daß der additive Widerstand einer Gold-Silber-Legierung mit 1 Proz. Silber für einen Draht von 1 Ohm Widerstand bei 0^0 C 0,287 Ohm beträgt. Nimmt man nun mit Thomson an, daß der Atomradius $10^5\,\sigma$ (der Kernradius) ist, so würde man nach der Formel

$$\frac{W\,\text{rein}}{W\,1\text{ Proz. Silber}} = \frac{\pi\,r^2}{\pi\,(r + 10^5 \times 0{,}02\,\sigma)^2} = \frac{1}{1{,}4}$$

finden, daß die Schwingungsamplitude $10^4\,\sigma$, daher 0,1 des Atomradius ist, was mir ganz gut möglich scheint.

Die Anzahl Atome *Ag* pro 1 Atom *Au* ist 0,02.

§ 19. Zusammenfassend finden wir:

1^0. Der galvanische Widerstand einiger Metalle von großer Reinheit (*Pt*, *Au*, *Ag*, *Pb*, *Bi* und *Hg*) ist von 273^0 bis 14^0 K genau untersucht worden und von *Pt* und *Hg* bis $1^0{,}5$ K.

2^0. Der Widerstand nähert sich asymptotisch zu einem Wert, welcher der Verunreinigung proportional ist und bei vollkommener Reinheit verschwindend klein ist.

3^0. Die Verunreinigung mit einer kleinen Quantität fremder Metalle hat einen additiven Widerstand zur Folge proportional dieser Quantität.

4^0. Dieser additive Widerstand ist von der Temperatur fast unabhängig.

5^0. Der Widerstand eines Drahtes eines verunreinigten Metalles kann mittels zweier Vergleichspunkte durch den Widerstand eines anderen Drahtes desselben Metalles festgestellt werden.

6^0. Der galvanische Widerstand reiner Metalle eignet sich besonders für thermometrische Bestimmungen bei niedrigen Temperaturen.

7^0. Durch Bestimmung der thermoelektrischen Kraft Gold-Silber und die Messung des Widerstands einiger Gold-Silber-Legierungen wurde die Unhaltbarkeit der Rayleigh-Liebenowschen Theorie dargelegt.

8^0. Aus Betrachtungen von Nernst, Lindemann und Kamerlingh Onnes ist es wahrscheinlich geworden, daß aus der Planck-Einsteinschen Strahlungstheorie eine Formel für den Widerstand abgeleitet werden kann. Vielleicht ist bei den Legierungen das Zusammenstoßen der freien Elektronen mit den gelösten Metallatomen die Ursache des additiven Widerstands.

Wenn auch in dieser Betrachtung mehrere Lücken vorkommen, so erhellt hieraus doch, daß wir dem Wesen des metallischen Zustandes durch obige Beobachtungen und Theorien tatsächlich etwas näher getreten sind.

Delft.

(Eingegangen 25. September 1911.)

Bericht über die Methoden zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums.

Von **Robert Pohl.**

Die Literatur über die Bestimmung des elektrischen Elementarquantums *e* besitzt bereits heute einen solchen Umfang, daß eine historische Referierung der einzelnen Arbeiten sehr unübersichtlich wird und zahlreiche Wiederholungen erforderlich macht. Der vorliegende Bericht versucht daher, die große Zahl der bekannten Methoden ohne Rücksicht auf ihre chronologische Reihenfolge nach ihren charakteristischen Merkmalen zu ordnen, um größeren Gruppen Gemeinsames im Zusammenhang besprechen zu können. So ergibt sich gleichzeitig die kürzeste Behandlung all der Methoden, die schon häufig und ausführlich außerhalb der Originalarbeiten beschrieben sind.

Die Darstellung geht von der Überzeugung aus, daß einstweilen kein Grund vorliegt, *e* nicht als Naturkonstante anzusehen und berücksichtigt nicht die Arbeiten Ehrenhafts[1]), die die Konstanz von *e* widerlegen sollen, sowie die sich daran anschließende Diskussion.

Es wird versucht, die Sicherheit und die Fehlerquellen der einzelnen Methoden nebeneinander abzuwägen, teils um über recht erhebliche Abweichungen der Resultate Rechenschaft zu geben, teils um zu zeigen, mit welch überraschender Sicherheit heute die noch vor wenigen Jahren hypothetischen Molekulardimensionen dem Experimente zugänglich geworden sind.

Einteilung der Methoden.

Die Methoden zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums zerfallen in zwei Gruppen:

---

1) P. Ehrenhaft, Phys. Zeitschr. **11**, 619, 940, 1910.

In der ersten wird primär die Zahl N der Moleküle im Mole ermittelt und e dann aus dem 2. Faradayschen Gesetz

$$Ne = 96540 \text{ Coulomb} \tag{1}$$

berechnet.

In der zweiten Gruppe wird e direkt gemessen.

Die Methoden der ersten Gruppe scheiden sich in solche, in deren Rechnung der Durchmesser der Moleküle unter zurzeit unbewiesenen Voraussetzungen eingeht, und solche, die von diesen Annahmen frei die Gaskonstante k eines Moleküls bestimmen, die ihrerseits durch die Gleichung

$$k = \frac{R}{N} \tag{2}$$

mit der allgemeinen Gaskonstante R verbunden ist.

Weitere Unterabteilungen ergeben sich dann zwanglos unter dem Gesichtspunkt, ob das Stokessche Gesetz über den hydrodynamischen Reibungswiderstand von Kugeln in Anwendung gebracht wird oder nicht.

Das Stokessche Gesetz.

Das Stokessche Gesetz sagt aus, daß eine Kugel vom Radius r in einem widerstehenden Mittel von der Viskosität μ unter der mechanischen Kraft K im stationären Zustand die Geschwindigkeit

$$v_s = \frac{K}{6\pi r \mu} \tag{3}$$

annimmt.

Die Herleitung dieser Formel setzt voraus, daß der Radius r klein ist gegen $\frac{\mu}{v_s d}$, wo d die Dichte des Mediums bedeutet. — Für geringe Dichte, also Gase, muß die Gleitung berücksichtigt werden. Diese Erweiterung hat E. Cunningham[1]) gegeben und gezeigt, daß die nach (3) berechnete Geschwindigkeit v_s zu ersetzen ist durch

$$v = v_s\left(1 + A\frac{l}{r}\right), \tag{4}$$

wo l die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle und A einen Zahlenfaktor bedeutet, der theoretisch von der Größenordnung 1 sein soll und experimentell von Millikan[2]) zu 0,815, von McKeehan[3]) zu $1{,}00 \pm 0{,}03$ bestimmt ist.

Cunningham hat ferner den Fall diskutiert, daß die Kugeln im

1) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. **83**, A, 357, 1910.

2) R. A. Millikan, Science **32**, 446, 1911.

3) L. W. McKeehan, Phys. Zeitschr. **12**, 707, 1911.

Gase so dicht fallen, daß der mittlere Abstand zweier Kugeln nicht mehr groß gegen den Radius ist und statt (3) die Näherungsformel

$$v = \frac{K}{6\pi r\mu\left(1 + \frac{9}{4}\frac{\varrho}{b} + \cdots\right)} \tag{5}$$

angesetzt, in der b beispielsweise bei Annahme würfelförmiger Gruppierung der Teilchen der Kugeln den halben Abstand zweier Nachbarkugeln bedeutet.

Wendet man das Stokessche Gesetz in seiner ursprünglichen Form (3) auf Kugeln an, die im Erdfeld fallen $\left(K = \frac{4}{3} r^3 \pi \cdot d \cdot g\right)$, so berechnet man qualitativ gesprochen, ohne die Cunninghamschen Korrektionen aus den beobachteten Geschwindigkeiten den Kugelradius bei kleinen Kugeln zu klein, bei sehr dichter Lagerung und gegenseitiger Störung zu groß.

I. A.

Primär wird die Zahl N der Moleküle bestimmt und dann e nach

$$e = \frac{1}{N} \cdot 2{,}9 \cdot 10^{14} \text{ c. g. s. el.-stat.} \tag{1}$$

berechnet.

Wir wenden uns zunächst zu der Untergruppe, die eine Annahme über die (Kugel-)Gestalt der Moleküle macht, aber das Stokessche Gesetz nicht benutzt.

Hierhin gehören die

Bestimmungen der Molekulardimensionen aus der kinetischen Gastheorie,

wie sie zuerst Loschmidt[1]) (1865) ausgeführt hat.

Bezeichnet man mit σ den Durchmesser eines Moleküls, mit l die mittlere freie Weglänge und mit n die Zahl der Moleküle im cm³, so gilt die Gleichung

$$n\sigma^2 = \frac{1}{\pi\sqrt{2}\, l}. \tag{6}$$

Eine zweite Beziehung zwischen N und σ erhält man unter einer bestimmten Annahme über die Gestalt der Moleküle. Legt man die Kugelform zugrunde, und bezeichnet man das Volumen aller Moleküle eines cm³ mit Δ, so ist

$$n\sigma^3 = \frac{6\Delta}{\pi}. \tag{7}$$

1) Loschmidt, Wiener Sitzungsberichte 52, 2, 395.

Die Kombination von (6) und (7) ergibt zunächst

$$n = \frac{3{,}11 \cdot 10^{-3}}{\varDelta^2 l^3} \tag{8}$$

oder

$$N = n \cdot 22400 = \frac{68{,}6}{\varDelta^2 l^3} \tag{8a}$$

und von (8a) mit (1)

$$e = 4{,}23 \cdot 10^{12} \varDelta^2 l^3 \text{ cc. g. s. el.-stat.} \tag{9}$$

Zur Bestimmung von l dient in der Regel die Gleichung der inneren Reibung μ:

$$\mu = l\varrho \frac{12}{13} \frac{u}{\pi}, \tag{10}$$

wo ϱ die Gasdichte und $\frac{12}{13} u$ die mittlere Geschwindigkeit nach Maxwell darstellt.

Der Zahlenwert von μ_{15^0} ist häufig gemessen. Millikan hat jüngst alle bekannten Werte einer vergleichenden Diskussion unterzogen und hält den Wert[1])

$$\mu_{15^0} = 1785 \cdot 10^{-7} \pm {}^1\!/_2 \text{ Proz.} \frac{\text{g cm}}{\text{sec}} \tag{11}$$

für sichergestellt.

Ein anderer Weg ist die Berechnung von l aus der Wärmeleitfähigkeit K, die mit dem Viskositätskoeffizienten durch die Gleichung

$$K = 1{,}60 - \mu \cdot c_v \tag{12}$$

verbunden sein soll, eine Beziehung, die aber für Luft beispielsweise nur auf ca. 10 Proz. erfüllt ist[2]).

Einen dritten Weg zur Ermittlung von l hat jüngst P. Debye[3]) angegeben, und zwar im Anschluß an Knudsens[4]) Arbeiten über die Radiometerwirkung. Erfährt eine bewegliche Platte von der Temperatur T_0 gegenüber einer festen von der Temperatur T_1 den Radiometerdruck P, so sollte nach Knudsen der zugehörige Gasdruck

$$p = \frac{2P}{\left(\frac{T_1}{T_0}\right)^{\frac{1}{2}} - 1} \tag{13}$$

sein, da Knudsen annimmt, daß jedes Molekül die kalte Platte mit der gleichen Geschwindigkeit erreicht, mit der es von der heißen ab-

---

1) R. A. Millikan, Phys. Rev. **32**, 349, 1911.
2) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl., S. 293, 1899.
3) P. Debye, Phys. Zeitschr. **11**, 1115 und 1260, 1910.
4) Knudsen, Ann. Phys. **32**, 809, 1910.

geprallt ist. Tatsächlich wird aber ein Teil der Moleküle durch Kollisionen mit seinen Nachbarn an Geschwindigkeit verlieren, die Zahl der Kollisionen hängt von l ab und so berechnet Debye, daß man statt (13) nun den Druck

$$p' = \frac{2P\left(1 + \left[\frac{T_0}{T_1}\right]^2 \left(e^{\frac{a}{CP'}} - 1\right)\right)}{\left(\frac{T_1}{T_0}\right)^{\frac{1}{2}} - 1} \tag{14}$$

zu erwarten hat, wobei als Kürzung

$$C = \frac{lR \cdot (T_0 + T_1)}{2} \tag{14a}$$

(R = Gaskonstante) eingeführt ist und a den Abstand der Platten bedeutet.

Die Division des mit dem beobachteten Drucke identifizierten p' (14) durch den nach Knudsen berechneten p (13) gibt einen Wert für l.

Die so von Debye berechneten Werte von l liegen einstweilen noch um das 1,7fache zu hoch, da sich Knudsens Messungen an Luft und H_2 auf Gase beziehen, denen noch Hg-Dampf beigemengt ist.

Erheblich größere Unsicherheit als bei diesen drei Möglichkeiten zur Bestimmung von l ergeben sich bei der Größe Δ, der „Raumerfüllung" oder dem „Verdichtungskoeffizienten".

Setzt man mit Loschmidt das wahre Volumen Δ aller Moleküle eines cm³ Gases unter Normalbedingungen (d. h. eines $^1/_{22400}$ Moles) gleich dem Volumen seiner Gasmasse nach der Verflüssigung, so erhält man die Zahlen der ersten Kolumne in Tabelle 1.

Tabelle 1.

Δ = Volumen der Moleküle eines cm³.

	Loschmidt	Dielektrizitäts-konstante	v. d. Waals
Luft		0,000197 [1]	0,00059
CO_2	0,0022	0,000325 [2]	0,00050
H_2	0,0019	0,000088 [1]	0,000292
Benzol		0,000123 [2]	0,000128
Stickoxydul		0,00036 [2]	0,00048
Alkohol		0,000297 [2]	0,00093

1) E. Dorn, Wied. Ann. **13**, 378, 1881.
2) P. Lebedew, ebenda **44**, 288, 1891.

Geht man aus von der Clausius-Mosottischen Formel für die Dielektrizitätskonstante der Gase[1])

$$\varepsilon = 3\Delta + 1, \tag{15}$$

oder für den Brechungsindex

$$n = \frac{3}{2}\Delta + 1, \tag{15a}$$

so gelangt man zu den Zahlen der zweiten Spalte, während die der dritten aus der v. d. Waalsschen[2]) Zustandsgleichung abgeleitet ist, deren Volumkorrektion $b = 4\Delta$ ist. Die Berechnung nach v. d. Waals versagt natürlich bei Stoffen, die wie Alkohol zur Bildung von Molekülkomplexen neigen und allgemein ergibt die v. d. Waalssche Rechnung, verglichen mit der Clausius-Mosottischen, um so höhere Werte für Δ, je tiefer die kritischen Temperaturen liegen, und zwar in Parallele zu den Abweichungen von der Troutonschen Regel, wie H. Sirk[3]) gezeigt hat.

Schon die wenigen, hier mitgeteilten Zahlenwerte, aus denen wir l und Δ, d. h. mittlere freie Weglänge und Raumerfüllung erhalten, zeigen im Verein mit der Formel (9), daß das für e erhaltene Resultat, ganz abgesehen von der Annahme der Kugelgestalt der Moleküle, eine sehr erhebliche Unsicherheit besitzen muß. Geht doch Δ in der zweiten und l in der dritten Potenz in den Wert von e ein. Angesichts der Abweichungen in den Bestimmungen von Δ und l für ein und dasselbe Gas kann man von vornherein für e nicht mehr als die Größenordnung erwarten. So findet man z. B. aus den Zahlen[4]) für N_2O ($l = 64 \cdot 10^{-7}$ cm) und CO_2 ($l = 64 \cdot 10^{-7}$ cm)

N_2O	CO_2	
$e = 64 \cdot 10^{-10}$	—	nach Loschmidt,
$e = 1{,}4 \cdot 10^{-10}$	$1{,}73 \cdot 10^{-10}$	„ Dorn,
$e = 3{,}05 \cdot 10^{-10}$	$4{,}32 \cdot 10^{-10}$	„ v. d. Waals.

Die Loschmidtsche Berechnung der Raumerfüllung kann natürlich nur einen oberen Grenzwert geben.

Eine weitere Methode, die kugelförmige Moleküle annimmt und

1) E. Dorn, Wied. Ann. **18**, 378, 1881. $\varepsilon + 2$ ist $= 3$ gesetzt, weil ε für Gase kaum von 1 abweicht.

2) v. d. Waals, Kontinuität usw.

3) H. Sirk, Ann. d. Phys. **25**, 894, 1908. Sirk gibt in dieser Arbeit eine umfassende Zusammenstellung von Werten für $\Delta^2\lambda^3$, die nach (9) konstant sein sollten, tatsächlich aber starke Abweichungen aufweisen.

4) O. E. Meyer, loc. cit. S. 212.

das Gesamtvolumen der Moleküle aus der Raumerfüllung berechnet, ist die Methode Rayleighs[1]), die auf der

Zerstreuung des Himmelslichtes

beruht. Werden die Molekülkugeln als klein gegen die Wellenlänge λ des Lichtes vorausgesetzt, so findet Rayleigh für die Intensität I des Lichtes, das den Weg x in Luft von Normalbedingungen durchlaufen hat,

$$I = I_0 e^{-hx}, \text{ wo}$$

$$h = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \frac{\Delta^2}{N} \cdot 22400 \tag{16}$$

ist. Δ bedeutet wieder die Raumerfüllung und 22400 ist die Zahl der cm^3 im Mol. Zur Berechnung von h benutzt Rayleigh die (180 Jahre alte) Angabe Bouguers, daß Licht aus dem Zenit auf seinem Wege durch die Atmosphäre, die einer Gasschicht unter Normalbedingungen von $x = 8{,}3$ km äquivalent ist, ca. 20 Proz. an Intensität verliert, also

$$e^{-83000h} = 0{,}80 \text{ oder } h^{-1} = 37{,}2 \text{ km}.$$

Die Durchlässigkeit von 20 Proz. bezieht sich auf das ganze sichtbare Spektralgebiet, obwohl h mit λ^{-4} variiert (— daher nach Rayleigh die blaue Himmelsfarbe —) und deshalb kann man auch für Δ, ohne Rücksicht auf die Dispersion, wie in obiger Tabelle den Wert $2 \cdot 10^{-4}$ einsetzen, entsprechend einem Brechungsindex $= 1{,}0003$ oder $\lambda = 6 \cdot 10^{-5}$ cm. Die Einsetzung der Werte gibt für $N = 19 \cdot 10^{22}$ und (1)

$$e = 15 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. c. g. s.}$$

naturgemäß einen oberen Grenzwert, da N zu klein erscheinen muß, wenn die Zerstreuung des Lichtes in der Tat nicht nur durch die Moleküle, sondern auch durch suspendierten Staub der Atmosphäre verursacht wird.

Neuere Zahlen für die Durchlässigkeit der Luft in verschiedenen Spektralbezirken (Müller, Photometrie der Gestirne) ergeben für $\lambda = 6 \cdot 10^{-5}$ cm, $h^{-1} = 107$ km, woraus folgt

$$e = 5{,}2 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. c. g. s.}$$

Doch ist zu bemerken, daß $h^{-1} = 107$ km nicht direkt beobachtet ist, sondern der für verschiedene λ beobachtete Wert von h ist in zwei Komponenten zerlegt, deren eine konstant (grober Staub) angesetzt ist, während die andere mit λ^{-4} variiert. Diese letztere Komponente ist es, die für $\lambda = 6 \cdot 10^{-5}$ cm $h^{-1} = 107$ km ergibt.

---

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **47**, 375, 1899; Lord Kelvin, Phil. Mag. (6) **4**, 281, 1902. Formel (16) ist von Rayleigh aus der elastischen, später von Langevin aus der elektromagnetischen Lichttheorie hergeleitet.

Nunmehr kommen wir zu einer Methode, die zur Bestimmung von N außer der Annahme kugelförmiger Moleküle auch noch das Stokessche Gesetz verlangt. Es ist dies die

Diffusionsmethode Einsteins.

Einstein[1]) macht die Annahme, daß man ein gelöstes Molekül, das groß ist gegen das Molekül des Lösungsmittels (z. B. Zucker in Wasser) ansehen darf als eine feste Kugel, die sich im Lösungsmittel mit einer Geschwindigkeit bewegt, wie sie aus dem Stokesschen Gesetze (4) folgt, wenn als treibende Kraft das Gefälle des osmotischen Druckes eingesetzt wird. Daraus folgt in einfacher Rechnung für den Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{RT}{6\pi\mu} \cdot \frac{1}{N \cdot r} \tag{17}$$

und man kennt das Produkt von N und dem Molekülradius r.

Eine zweite Beziehung zwischen beiden Größen gibt uns wieder die Raumerfüllung, also das Produkt von N und r^3. Als Raumerfüllung kann man beispielsweise das Volumen festen Zuckers annehmen, das in 1 cm³ gelöst ist. Einstein benutzt jedoch einen anderen Wert auf Grund des von ihm gefundenen Satzes, daß eine Suspension kleiner fester Kugeln die Viskosität μ der Lösung um einen Bruchteil erhöht, der gleich ist der Raumerfüllung Δ der suspendierten Kugeln, vorausgesetzt, daß Δ klein ist, also

$$\mu_L = \mu(1 + \Delta) = \mu\left(1 + \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot N \cdot c\right), \tag{18}$$

wenn c die Zahl der Mole im cm³ bedeutet.

Für eine 1 prozentige Zuckerlösung (0,01 g/cm³) ist

$$\mu_L = 1{,}0245\,\mu$$

und das gibt für 1 Mol oder 342 g Zucker im cm³

$$r^3 N = 200.$$

Aus (17) erhält man

$$r N = 2{,}08 \cdot 10^{16},$$

wenn man die Viskosität $\mu = 0{,}0135$ und $D = 0{,}384$ pro Tag für eine 10 prozentige Zuckerlösung zugrunde legt.

(17) und (18) zusammen ergeben $N = 21 \cdot 10^{22}$ und

$$e = 13{,}8 \cdot 10^{-10},$$

ein Wert, der, abgesehen von den Voraussetzungen, noch dadurch un-

---

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 289, 1906.

sicher wird, daß der Diffusionskoeffizient D aus einer zu konzentrierten (10 proz.) Zuckerlösung entnommen ist.

Ganz analog der Einsteinschen Diffusionsmethode ist der Versuch Pellats[1]), N und somit e aus der Wanderungsgeschwindigkeit elektrolytischer Ionen zu berechnen. Pellat setzt in Gl. (3) für K an Stelle des pro Molekül wirkenden osmotischen Druckgefälles die Kraft $e\mathfrak{E}$, die die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ auf das Ion von der Ladung e ausübt und bekommt als Geschwindigkeit

$$v = \frac{N \cdot e \cdot \mathfrak{E}}{6 \pi r \mu N}.$$

$Ne = 28{,}8 \cdot 10^{13}$ ist als Ladung des Grammions bekannt und man erhält wieder Nr. Aus letzterem erhält man N allein, wenn man Nr^3 wieder der Raumerfüllung entnimmt. Setzt man diese gleich 73 Proz. des Volumens der Grammione im festen Zustand, d. h. nimmt man an, daß die Ionen wie Kugeln im Kugelhaufen liegen, so findet man für Silber[2]) $N = 63 \cdot 10^{22}$ und

$$e = 4{,}6 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. Einh.},$$

aber z. B. für die Alkalimetalle, die bei nicht stark vom Silber abweichenden Beweglichkeiten ein viel größeres Atomvolumen besitzen, sehr viel größere Werte, nämlich

$$\text{für Kalium } e = 13 \cdot 10^{10},$$
$$\text{für Cäsium } e = 15{,}7 \cdot 10^{10}.$$

I. B.

Jetzt wenden wir uns den Methoden zu, die zwar noch primär N bestimmen, aber keine Annahme über die Gestalt der Moleküle erfordern, sondern unabhängig von diesen die Gaskonstante k eines Moleküls bestimmen, die mit der gewöhnlichen Gaskonstante R durch $k = \frac{R}{N}$ (2) verknüpft ist, so daß mit (1)

$$e = 3{,}49 \cdot 10^6 \cdot k \text{ el.-stat. c. g. s.} \tag{19}$$

wird.

Die Konstante k ist die universelle Konstante in der Gleichung, die die Entropie S mit der Wahrscheinlichkeit W verbindet, nämlich

$$S = k \log W + \text{const.} \tag{20}$$

Ihre Bedeutung als Gaskonstante eines Moleküls erhält man, wenn man die nach (20) thermodynamisch berechnete Entropie eines idealen Gases

1) H. Pellat, Cours de l'Electricité III, Paris 1908, Gauthier-Villars.

2) Vgl. J. Perrin, loc. cit., S. 71.

$$S = \text{const} + k \cdot N\left(\frac{3}{2}\log U + \log V\right) \tag{21}$$

(U = Gesamtenergie, V = Volumen)

gleichsetzt mit der mechanischen

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T}. \tag{22}$$

k läßt sich ohne das Stokessche Gesetz bestimmen

aus den Gesetzen der schwarzen Strahlung,

wie sie Planck[1]) im Anschluß an Gleichung (20) aufgestellt hat. Plancks Strahlungsformel ergibt für die Intensität des linear polarisierten Lichtes von der Wellenlänge λ bei der Temperatur T

$$E_\lambda = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1}, \tag{23}$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit und h das Plancksche „Wirkungselement" bezeichnet. Für λT klein gegen $\frac{ch}{k}$ entsteht daraus das Wiensche Verschiebungsgesetz

$$E_\lambda = \frac{c^2 h}{\lambda^5} e^{-\frac{ch}{k\lambda T}} \tag{24}$$

und aus diesem für das Intensitätsverhältnis der gleichen λ bei zwei Temperaturen T_1 und T_2

$$\log\frac{E_1}{E_2} = \frac{B}{\lambda}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \tag{25}$$

wobei

$$B = \frac{hc}{k}$$

gesetzt ist.

Einen anderen Weg, um B zu bestimmen, bietet die Differentiation von (23), die die Wellenlänge mit der maximalen Energie der schwarzen Strahlung abhängig von der Temperatur ergibt. Planck findet so

$$4{,}965 \cdot \lambda_{\max} \cdot T = \frac{hc}{k} = B. \tag{25 a}$$

Aus dem experimentell nach (25) oder (25 a) bestimmten B erhalten wir also den Quotienten $\frac{h}{k}$ und wir brauchen, um k allein zu berechnen, eine weitere Beziehung zwischen h und k. Diese liefert uns als $\frac{k^4}{h^3}$ das Stefan-Boltzmannsche Gesetz der schwarzen Gesamtstrahlung J abhängig von T, das nach Planck lautet:

---

1) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig, 1906.

$$J = \frac{48\pi \cdot 1{,}082}{c^3} \cdot \frac{k^4}{h^3} \cdot T^4 = A \cdot T^4. \tag{26}$$

Aus der Vereinigung von A und B folgt

$$k = (6{,}13 \cdot 10^{-3} A \,.\, B^3).$$

Die Konstante A folgt aus Kurlbaums[1]) Messungen zu $7{,}06 \cdot 10^{-15} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3\,\text{grad}^4}$, aus Valentiners[2]) zu $7{,}12 \cdot 10^{-15} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3\,\text{grad}^4}$ $+ \, ^1/_2$ Proz., wobei Valentiner eine weitere Erhöhung des Wertes wegen mangelnder Schwärzung des Apparates um 1 Proz. für wahrscheinlich hält. Hingegen kann eine Zahl Férys[3]), $A = 8{,}3 \cdot 10^{-15}$, als sicher zu hoch gelten.

Die Konstante B haben Lummer und E. Pringsheim[4]) nach (25) zu 1,460 cm grad gefunden, Paschen[5]) zu 1,450 cm grad, und Warburg und Leithäuser 1,457 cm grad[6]). Planck selbst benutzt die Zahlen $B = 1{,}46$ und $A = 7{,}06 \cdot 10^{-15}$, findet $k = 1{,}345 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$ und somit

$$e = 4{,}69 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. c. g. s.}$$

Valentiners höchster Wert $A = 7{,}2$ würde e schon auf $4{,}78 \cdot 10^{-10}$ erhöhen, während der im Kubus eingehende Wert von B nach Warburg und Leithäuser die Plancksche Zahl um fast 1 Proz. erniedrigt.

Auf jeden Fall ist zu bemerken, daß eine spätere experimentelle Korrektion die Kurlbaumsche Konstante A den Wert von e höchstwahrscheinlich nur vergrößern, nicht verkleinern kann, so daß wir einstweilen den Planckschen Wert als unteren Grenzwert anzusprechen haben.

Gleichung (23) geht für große λT in die Rayleighsche Strahlungsformel

$$\varepsilon_\lambda = \frac{c\,k\,T}{\lambda^4}$$

über.

Dieselbe Gleichung hat Lorentz[7]) vom Standpunkt der Elektronentheorie hergeleitet, indem er die Emission aus den Geschwindigkeits-

---

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. **65**, 759, 1898.

2) Valentiner, Ann. d. Phys. **31**, 275, 1910.

3) Féry, C. R. **148**, 915, 1909.

4) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhdlgn. d. D. Phys. Ges. **1**, 23 und 215, 1899.

5) F. Paschen, Ann. d. Phys. **6**, 657, 1901.

6) Ber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1910, S. 925.

7) H. A. Lorentz, Proc. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 1903, S. 666.

änderungen der Elektronen bei der Kollision mit den Atomen herleitet und dann durch Division mit der aus dem Leitvermögen berechneten Absorption für lange Wellen nach Kirchhoffs Gesetz die Emission des schwarzen Körpers erhält. Lorentz hat Gl. (26) ebenfalls auf die Messungen von O. Lummer und E. Pringsheim angewandt und $e = 3{,}74 \cdot 10^{-10}$ el.-stat. c. g. s. erhalten.

Eine weitere, überaus einfache Methode, k ohne Hilfe des Stokesschen Gesetzes zu bestimmen, verdanken wir theoretisch A. Einstein und M. v. Smoluchowski und experimentell J. Perrin[1]), die die

Dichteverteilung suspendierter Teilchen

untersucht haben. Ausgehend von der Überlegung, daß sich grobe suspendierte Teilchen in Flüssigkeiten genau wie Gasmoleküle von sehr großem Molekulargewicht verhalten, haben die genannten Autoren die einfache barometrische Höhenformel für die Konzentrationsabnahme dieser Teilchen im Erdfeld mit der Höhe aufgestellt. Den Druck der Teilchen dazu $= \frac{2}{3} nk$ ansetzend, erhält er dann als Höhenformel

$$\frac{2}{3} k \log \frac{n_0}{n} = V(\delta_1 - \delta_2) \cdot \mathrm{g.\ h.} \tag{27}$$

Hierbei bedeutet n_0 und n die Konzentration der Teilchen in 2 um die Höhe h getrennten Schichten, während V ihr Volumen, g die Schwerebeschleunigung, δ_1 die Dichte der Teilchen und δ_2 die der Flüssigkeit bezeichnet. Für kugelförmige Teilchen, wie sie Perrin ausschließlich benutzt, wird dann aus (27)

$$k = \frac{6{,}16 \cdot 10^3 r^3 (\delta_1 - \delta_2) h}{\lg \frac{n_0}{n}}. \tag{28}$$

Die Herstellung der Kügelchen geschieht durch Ausfällen von Gummigutt aus Methylalkohollösung durch Wasser oder es werden Mastixtröpfchen benutzt. Teilchen gleichen Durchmessers werden durch fraktionierte Zentrifugierung ausgewählt.

Die Dichte der Teilchen wird auf zwei Weisen bestimmt: Mittels der Schwebemethode an der glasigen, durch Erhitzung auf 100—140° koagulierten Substanz zu 1,205 für Gummigutt und 1,063 für Mastix, oder an den fein verteilten Kugeln durch Vergleich der Maße eines Volumens Suspensionslösung mit dem gleichen Volumen reinen Wassers zu 1,2057 bzw. 1,064, also mit einer Übereinstimmung innerhalb 0,1 Proz.

1) J. Perrin, Kolloidchem. Beihefte, Bd. I, Dresden 1910; Phys. Zeitschr. **11**, 461, 470, 1910.

Die Höhendifferenz h wird an der kalibrierten Tubushöhenstellschraube eines Mikroskops von 1 μ Zeichentiefe abgelesen. Die Auszählung der Teilchen erfolgt entweder photographisch durch Momentaufnahmen oder durch Abzählen im Felde eines Okularmikrometers bei Momentbeleuchtung. Die letzte Methode ergibt z. B. für ein Feld in je 15 Sekunden Abstand die Teilchenzahlen

3 2 0 3 2 5 3 1 2
3 1 0 0....

Der wichtigste Punkt ist natürlich die Ausmessung des Radius, der im Kubus in Gl. (28) eingeht. Drei verschiedene Methoden ergeben hier sehr gut übereinstimmende Resultate. Tabelle 2 bringt in der ersten Kolumne Zahlen, die nach dem Stokesschen Gesetz aus der Fallzeit der Teilchen in einem Kapillarrohr abgeleitet sind. Die Werte der zweiten Kolumne sind in der Weise erhalten, daß durch einen Kunstgriff alle Teilchen an die Wände der Zählkammer niedergeschlagen werden, und die beobachtete Zahl in die wahre titrierte Gesamtmasse hineindividiert wird, um die Masse seines Teilchens zu ermitteln. Die Zahlen der dritten Kolumne endlich sind dadurch gewonnen, daß sich zuweilen mehrere Kugeln in einer Reihe zusammenlagern (OOCOOO), deren Länge dann mit dem Okularmikrometer ausgemessen wird.

Tabelle 2.

1	2	3
45	46	45,5
29	30	30
14	15	—

Für die endgültigen Messungen betrug der Radius 0,212 μ. Als Mittel von 13000 beobachteten Teilchen fand Perrin u. a. die Konzentrationen c in den verschiedenen Höhen h, wie sie in der Tabelle 3 neben den berechneten Konzentrationen angeführt sind.

Tabelle 3.

Höhe	Konzentration	
	beobachtet	berechnet
5 μ	100	100
35 μ	47	48
65 μ	22,6	23
95 μ	12	11,1

Die dritte Spalte zeigt, daß die Übereinstimmung der beobachteten Konzentrationen mit den nach (28) berechneten ganz überraschend gut ist, und daß sich also ein suspendiertes Kügelchen von 0,2 μ Radius tatsächlich wie ein Gasmolekül benimmt, obwohl ihm ein Molgewicht von $2 \cdot 10^7$ kg entspricht.

Perrin hat das Dichtegefälle in den Grenzen 1 bis 30 variiert, die Kugelmasse 1 bis 40 und den Unterschied der Teilchendichte gegen die des Lösungsmittels von 1 bis 4,7. k bleibt dabei auf 15 Proz. konstant und als Mittel aller Messungen gibt Perrin

$$N = 70,5 \cdot 10^{22};\ k = 1,18 \cdot 10^{-11} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$$

und

$$e = 4,12 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. c. g. s.}$$

Bei den Fehlerquellen der Methoden dürften in erster Linie die Dichte und die Radien der Teilchen in Frage kommen. Zu kleine Werte für beide Größen lassen auch den Wert von e zu klein erscheinen.

Jetzt kommen wir, in unserer Disposition fortfahrend, zu den letzten Methoden, die primär N bestimmen, dazu k berechnen und sich dabei des Stokesschen Gesetzes bedienen. Als Grundlage dient die

Brownsche Molekularbewegung,

für die Einstein[1]) und Smoluchowski[2]) die Formeln gegeben haben, die Perrin und Th. Svedberg experimentell in weitem Umfange bestätigt haben.

Nennt man das mittlere Quadrat der Brownschen Verschiebung während t sec projiziert auf eine Achse ζ^2, so ist nach Einstein, der die Reibungskraft $= 6\pi\mu r \cdot v$ setzt,

$$k = \frac{\zeta^2 \cdot 3\pi r \mu}{T \cdot t}. \tag{29}$$

Analog gibt Einstein, das Quadrat der Drehung eines Teilchens in t sec mit α^2 bezeichnend,

$$k = \frac{\alpha^2}{Tt} 4\pi\mu r^3. \tag{30}$$

Perrin[3]) benutzt wieder, wie bei seiner Höhenformel, Gummiguttkugeln von 0,212 μ Radius. Die Kugeln verschieben sich im Mittel in 30 sec um 10 μ. Beobachtet werden 50 Teilchen und die Werte für k lauten

1) A. Einstein, Ann. Phys. **17**, 549, 1905.

2) M. v. Czudnochowski, Ann. d. Phys. **21**, 756, 1906.

3) J. Perrin, C. R. **149**, 99, 1910.

$$1{,}26 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$$

1,41
1,07
1,22
$0{,}93_5$
1,19
1,17
1,34
.....
usw.

und als Mittel aller Messungen

$$k = 1{,}16_5 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}},$$

entsprechend dem Elementarquantum

$$e = 4{,}07 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. c. g. s.}$$

Ein Zuckerzusatz, der die Viskosität μ auf den fünffachen Betrag bringt, ergibt

$$k = 1{,}48_6 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$$

und $$e = 5{,}18 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. c. g. s.}$$

Dickere Kugeln von $r = 11\ \mu$, deren Koagulation durch Zusatz von 27 Proz. Harnstoff zum Wasser verhindert wird, was gleichzeitig die Viskosität des Wassers um 30 Proz. erhöht, gibt

$$k = 1{,}065 - 1{,}19 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$$

und $$e = 3{,}72 - 4{,}15 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. c. g. sec.}$$

Endlich gelingt es auch Perrin, Formel (30) auf solche Teilchen anzuwenden, die kleine Einschlußmarken haben und an diesen eine Drehung erkennen lassen. Der Betrag der Rotation beläuft sich auf einige Grade pro Minute und die Resultate sind:

$$k = 1{,}28 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}},$$

$$e = 4{,}47 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. c. g. sec.}$$

Perrin[1]) betrachtet als wahrscheinlichsten Wert sämtlicher auf die Brownsche Bewegung und die Einsteinschen Formeln basierten Messungen

$$e = 4{,}24 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. c. g. sec.}$$

1) J. Perrin, C. R. 152, 1165, 1911.

Perrins Versuche beschränken sich auf mikroskopisch sichtbare Kügelchen, die noch regelrecht abgebildet werden. The Svedberg[1]) hingegen hat eine ausführliche Untersuchung an ultramikroskopischen Teilchen angestellt.

Schon 1906 gelang es The Svedberg[1]) als erstem, die Gültigkeit der Einstein-Smoluchowskischen Formel (29) dadurch zu prüfen, daß er die Beziehung

$$\zeta \mu = \text{const} \frac{t}{\zeta}$$

beweisen konnte. Im Anschluß an diese Versuche hat The Svedberg[2]) nun neuerdings zusammen mit K. Inouye Werte für k und e gemessen. Als suspendierte Kugeln benutzte er Goldhydrosolen von 24—35 $\mu\mu$, sowie von 52—63 $\mu\mu$ Teilchendurchmesser, die nach verschiedenen, im Original näher beschriebenen Rezepten hergestellt wurden. Die Beobachtung geschah in der Art, daß auf das Okular des Ultramikroskops ein Abbescher Zeichenapparat aufgesetzt wurde. In der Ebene, in der gewöhnlich das Zeichenpapier liegt, befand sich an Stelle der Bleistiftspitze eine kleine leuchtende Kreisblende. Deren Bild wird in die Mikroskopbildebene projiziert und dort wird mit dem leuchtenden Kreis ein Beugungsscheibchen einer Goldkugel umfaßt und auf seiner Zickzackbahn verfolgt. Mit der leuchtenden Kreisblende ist, und zwar unter ihr, zwangläufig eine kleine Lampe verbunden, die elektromagnetisch zeitlich äquidistant auf einem fortlaufenden Film Lichtpunkte markiert. Je zwei aufeinander folgende dieser Lichtpunkte geben mit der Differenz ihrer Abstände von einer der Filmbewegungsrichtung parallelen Linie die gesuchte Projektion ζ der Bahn auf eine Ordinate.

Es gelang Svedberg, Kügelchen durch Zeiten von 5 bis 20 sec zu verfolgen. Zur Berechnung wurden nur solche Teilchen verwandt, für die $\zeta = \text{const}\sqrt{t}$ erfüllt war. Das waren die kleineren Goldkugeln von ca. 30 $\mu\mu$ Durchmesser. Sie ergaben für e merklich höhere Werte als Perrin an mikroskopisch sichtbaren Teilchen gefunden hatte, nämlich

$$e = 4{,}63—4{,}65 \cdot 10^{10} \text{ el.-stat. Einh.}$$

Diese Zahlen sind nach Svedberg als untere Grenze anzusehen, da jede Abweichung von der Kugelform k und somit e verkleinert.

1) The Svedberg, Arkiv f. Kemi etc. utg. af K. Sv. Vetensk. Akad. **2**, 24 und 34, 1906.

2) Ebenda **4**, 1, 1911.

II. α.

In der zweiten Hauptgruppe wird der Wert des elektrischen Elementarquantums e durch direkte Messung bestimmt.

Beginnen wir abermals mit den Methoden, die ohne Anwendung des Stokesschen Gesetzes auskommen, so haben wir an erster Stelle als einfachste und übersichtlichste Methode die

Auszählung von α-Teilchen

zu erwähnen, die von Regener sowie Rutherford und Geiger ausgeführt ist. — Rutherford[1]) hat bewiesen, daß ein α-Teilchen ein Heliumatom von der Ladung $2e$, also ein zweiwertiges Heliumion, darstellt, und zwar auf Grund der Heliumproduktion α-Partikel emittierender Substanzen im Verein mit dem für

$$\frac{E}{m} = 5{,}07 \cdot 10^3 \text{ el.-magn. c. g. s.} \tag{31}$$

gefundenen Wert.

Szintillationsmethode Regeners.

Die α-Teilchen erzeugen beim Auftreffen auf Kristalle keine kontinuierliche Fluoreszenz, sondern einzelne Lichtpunkte, die bald hier, bald da aufblitzen und als Szintillationspunkte bezeichnet werden.

Es ist E. Regener[2]) der Nachweis gelungen, daß die Zahl der Szintillationspunkte innerhalb der damals bekannten Grenzen für den Wert von e übereinstimmt mit derjenigen, die wir zu erwarten haben, wenn jedes α-Teilchen sich durch einen Szintillationspunkt kenntlich macht. Regener zählte unter einem Mikroskop an einem Schirm Sidotscher Zinkblende 2000 Lichtpunkte ab, bestimmte dann die Gesamtladung aller α-Teile des strahlenden Poloniumpräparates, indem den in Luft erzeugten Ionenstrom durch 94000, d. i. von Rutherford für die Zahl der pro α-Teil längs seiner Bahn erzeugten Ionen dividierte und fand auf diese Weise $e = 4{,}0 \cdot 10^{-10}$ el.-stat. c. g. s.

Damit war zum ersten Male eine Möglichkeit gegeben, die Zahl der α-Teile oder *He*-Atome durch direkte Auszählung zu bestimmen und durch Kombination mit der leicht meßbaren Gesamtladung aller α-Teile des Präparates die Ladung eines Teilchens, d. h. das doppelte Elementarquantum zu finden.

Regener[3]) hat diese Methode außerordentlich sorgfältig durch-

1) E. Rutherford, Phil. Mag. **12**, 2, 348, 1906.
2) E. Regener, Verhdlgn. d. D. Phys. Ges. **10**, 78, 1908.
3) E. Regener, Akad. d. Wiss. Berlin. **38**, 948, 1909.

gebildet. Bei den späteren Versuchen diente als szintillierender Kristall ein Diamantdünnschliff von 0,1 mm Dicke. Er lag auf dem Tisch eines Mikroskops von 1,40 Apertur und 170facher Vergrößerung. Das α-Strahlenpräparat, eine Kupferplatte mit Poloniumüberzug, befand sich unterhalb des Objekttisches und der Öffnungswinkel der Strahlen in bezug auf die beobachtete Fläche des Diamanten war durch geometrische Ausmessung bekannt. Die — mit der minimalen Dicke der strahlenden Schicht verknüpfte — Bedingung gleichmäßiger Strahlung der Platte in allen Richtungen war streng erfüllt, wie eine Drehung der Plattennormale bis zu 88^0 bewies.

Die Zahl der Szintillationspunkte wurde durch Markierung jedes Lichtblitzes auf dem Papierstreifen eines Chronographen ermittelt.

Eine Reihe von 3000 Punkten ergab als Gesamtzahl der α-Teile des Präparates $8{,}99 \cdot 10^5$, eine spätere von 5000 $7{,}98 \cdot 10^5$. Der zweite Wert mußte kleiner sein, da ein Teil des Präparats in der Zwischenzeit zerfallen war und Regener konnte seine Messungen direkt benutzen, um die Abfallskonstante des Poloniums ($Ra\,E$) um 8 Proz. von 0,00497 auf 0,00535 zu verbessern. Insgesamt hat Regener 16000 Teilchen ausgezählt, 8000 davon für die endgültige Messung.

Die Gesamtladung der α-Teilchen wurde durch Strommessung im Vakuum ermittelt, wobei ein kräftiges Magnetfeld alle langsamen negativen Elektronen (δ-Strahlen), die gleichzeitig mit den α-Strahlen abfliegen, zurückhielt[1]). Zur Strommessung diente ein Zylinderkondensator besonderer Konstruktion. Seine Kapazität wurde durch Vergleich mit einem Normalkondensator der Ph.-T. Reichsanstalt zu 63,4 cm² gefunden, während der berechnete Wert nur 1 Proz. weniger, nämlich 62,7 cm² ergab. Die Strommessung ist daher auf 1 Proz. genau und der zu den $3{,}935 \cdot 10^5$ pro Sekunde abgezählten Teilchen gehörige Wert beträgt $2{,}715 \cdot 10^{-4}$ stat. Einh. Daraus folgt für die Ladung eines He-Atoms $9{,}58 \cdot 10^{-10}$ und

$$e = 4{,}79 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. c. g. s.}$$

Die Fehlerschätzung hat Regener selbst gegeben: 1 Proz. in der Bestimmung der Gesamtladung, $(8000)^{-\frac{1}{2}} = 1{,}1$ Proz. Fehler durch die zeitliche Schwankung, die nach Schweidlers Formel (vgl. weiter unten) möglich ist und 1 Proz. für subjektive, unbekannte Beobachtungsfehler. Zu diesen gehört z. B. das Blinzeln des Auges, das das Gesichtsfeld verdunkeln kann und den Wert für e zu groß erscheinen lassen würde.

1) E. Rutherford, Phil. Mag. Aug. 1905.

Methode der Stoßionisation von Rutherford und Geiger.

Eine zweite Methode der Auszählung der α-Teile haben Rutherford und Geiger[1]) angegeben. Es wurde bereits erwähnt, daß ein α-Teilchen von Polonium längs seiner Flugbahn ca. 100000 Ionen erzeugt. Jedes dieser Ionen vermag wieder eine weitere große Zahl von Ionen zu bilden, wenn man die von Townsend[2]) aufgestellten Bedingungen der Stoßionisation erfüllt, d. h. beschleunigende Spannungen anwendet und die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle durch Druckerniedrigung vergrößert. Auf diese Weise konnten Rutherford und Geiger erreichen, daß je ein einzelnes α-Teilchen, das durch ein enges Fenster in einen Zylinderkondensator hineinfliegt, einen leicht elektrometrisch meßbaren Strom erzeugt, so daß auf diese Weise die Ankunft jedes *He*-Atoms einem großen Auditorium demonstriert werden kann.

Als Strahlungsquelle wurde *Ra C* benutzt, das in unendlich dünner Schicht auf einen Draht niedergeschlagen den Vorteil völlig homogener Strahldichte in allen Richtungen hat, ferner sehr schnelle α-Partikel emittiert, die auf ihrer Schußbahn zahlreiche Ionen erzeugen, aber den Nachteil besitzt, schon in ca. 1 Stunde auf die Hälfte abzufallen. Die α-Teile durchfliegen im Vakuum eine Bahn von 15—35 cm und treten dann durch ein Fenster von 1,23 mm Durchmesser in den Zylinderkondensator, in dem sie den Stoßionisationsstrom auslösen. Dabei trifft ein Teil der α-Teile auf die innere Elektrode des Kondensators und demgemäß sind die beobachteten Zahlen um 3 Proz. zu erhöhen. Aus direkter Abzählung von je 15—50 α-Teilen in einer Reihe wurden folgende Zahlen erhalten, die mittels γ-Strahlen auf diejenige Menge *Ra C* umgerechnet sind, die mit 1 gr *Ra* im Gleichgewicht ist:

$3{,}06 \cdot 10^{10}$
3,33
3,43
3,11
2,96
———
3,18

Das Mittel von insgesamt sieben Reihen gibt einschließlich der oben erwähnten Korrekturen, daß *Ra C* im Gleichgewicht mit 1 gr *Ra* in einer Sekunde $3{,}4 \cdot 10^{10}$ α-Teile emittiert. Nun ist beim *Ra* im Gleichgewicht die Gesamtemission viermal so groß als die des zugehörigen *Ra C* und daher emittiert ein gr *Ra* im Gleichgewicht insgesamt $13{,}6 \cdot 10^{10}$

1) E. Rutherford u. H. Geiger, Phys. Ztschr. **10**, 1 u. 42, 1909.
2) J. Townsend, Phil. Mag. **1**, 198, 1901 usf.

α-Teile pro Sekunde. Dann haben **Rutherford** und **Geiger** an *RaC*-Präparaten, die 3—21 mg *Ra* äquivalent waren, mittels geeichter Kondensatoren (146—495 cm^2) die Gesamtladung bestimmt, die von $10{,}2—71{,}5 \cdot 10^{10}$ α-Teilen pro Sekunde transportiert wurden und daraus für das Elementarquantum

$$e = 4{,}65 \cdot 10^{10} \text{ el.-stat. c. g. s.}$$

gefunden.

Zu bemerken ist auch, daß **Rutherford** und **Geiger** die durch ihre Stoßionisationsmethode erhaltenen Resultate direkt mit solchen verglichen haben, die sie auf einem Szintillationsschirm beobachteten und somit **Regeners** Resultat bestätigen konnten, daß jeder α-Teil einen Lichtblitz erzeugt.

Dadurch, daß **Rutherford** und **Geiger** aus der Zahl der beobachteten α-Teilchen die Zahl pro gr *Ra* und sec berechnen konnten, indem sie die Aktivität ihrer Strahlungsquelle mit einem Präparat bekannten *Ra*-Gehaltes verglichen, ergaben sich ihnen noch weitere Wege, den Wert von e abzuleiten. Dabei gelangten sie zunächst zu Werten für die Masse eines Heliumatoms, die sie dann aus dem bekannten $\frac{E}{m} = 5{,}07 \cdot 10^3$ zur Berechnung von e verwerten konnten.

Zunächst hat **Dewar**[1]) gezeigt, daß die von einem gr *Ra* in der sec erzeugte Menge *He* $5{,}32 \cdot 10^{-6}$ mm^3 beträgt, entsprechend einer Masse von $9{,}53 \cdot 10^{-13}$ g. Diese Zahl gibt durch $13{,}6 \cdot 10^{10}$ geteilt die Masse eines *He*-Atoms und sodann

$$e = 5{,}30 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. c. g. s.}$$

Weiter hat **Boltwood**[2]) gemessen, daß die Halbierungskonstante des *Ra* 2000 Jahre beträgt, und demnach in 1 Jahr von 1 gr *Ra* 0,346 mg und in 1 sec $1{,}09 \cdot 10^{-11}$ g zerfallen. Da bei diesem Zerfall α-Teile vom Atomgewicht 4 vom Radium mit dem Atomgewicht 226 abgeschleudert werden, so beträgt die auf die $3{,}4 \cdot 10^{10}$ α-Teile entfallende Masse $\frac{4}{226} \cdot 1{,}15 \cdot 10^{-11}$ g, woraus schließlich folgt:

$$e = 4{,}31 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. c. g. s.}$$

Eine dritte Methode beruht auf der Wärmeentwicklung[3]) radioaktiver Präparate. 1 g *Ra* im Gleichgewicht produziert in 1 Stunde 110 cal oder $1{,}28\ 10^6\ \frac{\text{erg}}{\text{sec}}$. Setzt man diese Wärmemenge gleich der

1) Vgl. Phys. Zeitschr. **10**, 765, 1910.

2) **Boltwood**, Phys. Zeitschr. **9**, 502, 1908.

3) E. **Rutherford**, Phil. Mag. **12**, 2, 348, 1906.

kinetischen Energie der n α-Teile, die nach Rutherfords Messungen (im gekreuzten elektrischen und magnetischen Feld) eine Energie von $n \cdot 2e \cdot 4{,}15 \cdot 10^4$ erg für 1 gr *Ra* im Gleichgewicht besitzt, so folgt

$$e = 4{,}65 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. c. g. s.}$$

Von den angeführten Werten wird man natürlich den durch direkte Ladungsmessung erhaltenen als den besten betrachten müssen, obwohl auch diese Zahl Rutherfords und Geigers vielleicht nicht ganz die Genauigkeit der Regenerschen Zahl beanspruchen darf, da in der Verwendung eines in $^1/_2$ Stunde auf die Hälfte zerfallenden Präparates gegenüber dem Polonium mit einer Konstanten von ca. 136 Tagen ein Nachteil liegt.

Die drei weiteren Werte Rutherfords und Geigers haben, wegen der zurzeit noch vorhandenen Unsicherheit der einzelnen Bestimmungsstücke, wohl mehr eine Bedeutung durch ihre vorzügliche Bestätigung von Rutherfords Theorie der Radioaktivität als gerade als Präzisionsmessungen des Elementarquantums e. So ziehen auch Rutherford und Geiger es selbst vor, statt aus der Halbierungskonstante des *Ra* e zu berechnen, rückwärts aus ihrem Wert von $e = 4{,}65 \cdot 10^{-10}$ die Halbierungszeit des *Ra* von 2000 auf 1760 Jahre zu verbessern, da der alte Wert durch die Anwesenheit von ca. 10 Proz. Ionium zu hoch gefunden war. Auch ergeben sich aus der Heliumproduktion und Halbierungszeit etwas andere Werte für e, nämlich, 5,03 und $4{,}1 \cdot 10^{-10}$, wenn man statt $\frac{E}{m}$ zu benutzen zunächst N ausrechnet und e aus dem 2. Faradayschen Gesetz bestimmt.

Weitere Methoden zur Abzählung der α-Teilchen.

Mit den beiden erwähnten Methoden von Regener, sowie Rutherford und Geiger ist die Zahl der Möglichkeiten, α-Teile, also *He*-Atome mit der Masse $6{,}5 \cdot 10^{-24}$ g, abzuzählen, keineswegs erschöpft. Wilson[1]) ist es kürzlich gelungen, den Schußkanal eines einzelnen α-Teilchens dadurch sichtbar zu machen, daß er durch passende Kondensation an den rund 100000 Ionen längs der Schußbahn Wasser kondensiert und so die Schußbahn in Form eines Nebelfadens sichtbar macht.

Andrerseits ist es Regener neuerdings geglückt, eine Methode zu schaffen, bei der man die einzelnen α-Teile unter dem Mikroskop auch ohne Szintillation abzählen kann.

Beide, sowohl Wilsons, wie diese noch unpublizierte Methode

1) H. A. Wilson, Proc. Cambridge 84, 1911.

Regeners, haben noch einen großen Vorteil aufzuweisen. Sie sind außer auf α-Teilchen auch auf die Elektronen der β-Strahlen anwendbar und da auch die Ladung der β-Strahlen meßbar ist, so haben wir aus dieser Richtung wieder einen neuen unabhängigen Zahlenwert für e zu erwarten.

Zahl der α-Teile durch Schweidlersche Schwankungen.

Neben der direkten Auszählung der α-Teilchen gibt es noch eine weitere einfache Methode, um die Zahl der α-Teile zu bestimmen.

E. v. Schweidler[1]) hat gezeigt, daß bei einem radioaktiven Präparate, das in der Sekunde n-Strahlen, sagen wir α-Teile, emittiert, die mittlere zeitliche Schwankung ε in der Zeiteinheit beträgt

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{n}}\,. \tag{32}$$

Diese Gleichung ist von Kohlrausch, sowie von Edgar Meyer[2]) und E. Regener experimentell geprüft. Meyer und Regener haben darauf eine Methode gegründet, um die Zahl der emittierten α-Teile zu bestimmen. Durch eine empfindliche Differentialschaltung gelingt es ihnen, in den durch α-Teile erzeugten Ionisationsströmen selbst Schwankungen nachzuweisen, die nur 10^{-5} vom Gesamtstrom betragen. Schwankungen von der Größenordnung 1 Proz. entsprechend 10^4 α-Teilen pro sec sind daher mit großer Genauigkeit zu messen, wenn man, wie Campbell[3]) näher ausgeführt hat, eine hinreichend große Zahl von Beobachtungen anhäuft. Eine wesentliche Bedingung ist jedoch, daß die zeitlichen Schwankungen nicht durch Trägheit des Meßinstrumentes entstellt werden. Diese Bedingung konnten Meyer und Regener bei ihren ersten Messungen nicht erfüllen, sie benutzten einen Dolezalek-Elektrometer von ca. 15 sec Schwingungsdauer und daher kann ihr Resultat

$$e = 1{,}3 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. c. g. s.}$$

nur als vorläufig gelten. Aus diesem Grunde haben es Meyer und Regener auch unterlassen, die Gesamtladung der Teilchen durch direkte Messung im Vakuum zu bestimmen, sondern haben sich damit begnügt, die Gesamtladung durch Division des Ionenstromes mit 94000, d. i. der Zahl der pro α-Teil erzeugten Ionen, zu berechnen.

1) E. v. Schweidler, Beiblätter **31**, 356, 1907; vgl. Edgar Meyer, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **5**, 423, 1908.

2) Edgar Meyer und E. Regener, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 1, 1908; Ann. Phys.

3) N. Campbell, Proc. Camb. Phil. Soc. **15**, 117, 1909.

Inzwischen ist es übrigens gelungen, die Trägheit des Instrumentes gänzlich zu eliminieren und in absehbarer Zeit werden Messungen publiziert werden, die zeigen, daß auch diese, übrigens älteste aller Zählmethoden für Präzisionsmessungen anwendbar ist. Hier sei nur noch bemerkt, daß Regener[1]) durch Abzählen der Szintillationspunkte auf einer gegebenen Fläche und Auswertung ihrer zeitlichen Schwankungen das Schweidlersche Gesetz $\overline{\varepsilon} = N^{-\frac{1}{2}}$ noch einmal geprüft und bestätigt hat.

II β.

Die zweite Gruppe der Methoden zur direkten Messung von e bilden diejenigen, die in ihren Ansätzen das Stokessche Gesetz enthalten.

Hierhin gehören an erster Stelle die klassische Methode J. J. Thomsons und seiner Schüler, die auf der Beobachtung geladener Nebeltropfen beruht.

Im Februar 1898 hat Townsend[2]) aus verdünnter H_2SO_4 elektrolytische Nebeltropfen hergestellt. Derartige Nebeltropfen sind geladen und ihre Gesamtladung ne wurde durch Anlegen eines elektrischen Feldes gemessen. Die Gesamtmasse des Nebels wurde aus dem Massenüberschuß der nebelhaltigen Luft über gesättigte Luft ermittelt, die Masse eines einzelnen Tropfens aus seinem Radius nach der Fallgeschwindigkeit und der Stokesschen Formel (3), somit war n bekannt und

$$e = 1{,}5 - 2{,}9 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. c. g. s.}$$

gefunden. Die Versuche waren noch sehr roh, die Fallzeit wurde beispielsweise in einem zugedeckten Becherglas mit daneben gestellter Zentimeter-Skala gemessen, aber trotzdem ist schon hier die Größenordnung des Wertes gut getroffen.

Im Dezember 1898 hat dann J. J. Thomson[3]) die Versuche ganz erheblich vervollkommnet. Den Tropfenradius ermittelt auch er nach Gleichung (3), aber an Stelle des elektrolytischen Nebels treten Kondensationswolken aus Tröpfchen, die sich nach H. A. Wilsons[4]) Entdeckung bei geringer Entspannung an negativen Ionen niederschlagen. Als Ionisator dienten Röntgenstrahlen. — Die Gesamtmasse der Wassertröpfchen wurde aus der Änderung des Sättigungsdampfdruckes der Luft bei adiabatischer Entspannung berechnet. Aber diese Entspannung

1) Edgar Meyer, loc. cit.
2) Townsend, Phil. Mag. **45**, 125, 1898.
3) J. J. Thomson, Phil. Mag. **46**, 523, 1898.
4) C. T. R. Wilson, Proc. Camby. **9**, 333, 1897.

verlief zu langsam, es wurden nicht alle Ionen gefaßt, und ihre Zahl, dividiert in die Gesamtladung, ergab zu hohe Werte, nämlich:

$$e = 6{,}5 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. c. g. s.}$$

bei Kondensation der Tröpfchen an Ionen in Luft und

$$e = 6{,}7 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. c. g. s.}$$

bei Entspannung in Wasserstoff.

Dann folgt 1901—02 eine weitere Vervollkommnung der Messung durch J. J. Thomson[1]): als Ionisator diente ein Radiumpräparat, es wurde sehr rasch entspannt, so daß keine Ionen verloren gingen und das Resultat ergab:

$$e = 3{,}4 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. c. g. s.}$$

1903 hat dann H. A. Wilson[2]) eine weitere Unsicherheit der bisherigen Messungen eliminiert, nämlich die Bestimmung der Gesamtwassermasse aller Tropfen.

Fallen die Tropfen im Erdfelde, so gilt nach (3)

$$v_1 = \frac{\frac{4}{3} r^3 \pi \cdot d \cdot g}{6 \pi r \mu} \tag{33}$$

(d = Dichte; g = Schwerebeschleunigung).

Wiederholt man diesen Versuch in der Weise, daß neben dem Gravitationsfeld ein elektrisches Feld von der Feldstärke $\mathfrak{E}$ in entgegengesetzter Richtung auf die Ionen einwirkt, so ist die mechanische Kraft $K = mg - e\,\mathfrak{E}$, und die Geschwindigkeit wird:

$$v_2 = \frac{\frac{4}{3} r^3 \pi d g - e\,\mathfrak{E}}{6 \pi r \mu}. \tag{34}$$

Aus (33) und (34) folgt dann für e

$$e = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{9 \mu}{2 g}\right)^{3/2} \cdot \frac{g}{\mathfrak{E}} \cdot \frac{(v_1 - v_2)\, v_1^{1/2}}{d^{1/2}}$$

oder für $\mu_{20^\circ} = 0{,}0001904$ g cm/sec eingesetzt für Wassertröpfchen,

$$e = 3{,}42 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{g}{\mathfrak{E}} (v_2 - v_1)\, v_1^{1/2} \tag{35a}$$

und

$$e = 3{,}35 \cdot 10^{-9} \ldots\ldots \tag{35b}$$

für Alkoholtröpfchen.

Einige Daten für diese Formel lauten bei H. A. Wilson z. B.: $\mathfrak{E} = 2000$ Volt/cm, $v_1 = 0{,}0408$ cm/sec, $v_2 = 0{,}0380$ cm/sec,

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. 5, 346, 1903.

2) H. A. Wilson, Phil. Mag. 5, 429, 1903.

und als Endresultat folgt als Mittel von 11 Bestimmungen, die zwischen 2,0 bis $4,4 \cdot 10^{-10}$ schwanken,

$$e = 3,1 \cdot 10^{10} \text{ elektrostat. c. g. s.}$$

Diese großen und auffallenden Abweichungen in Wilsons einzelnen Werten veranlaßten dann R. A. Millikan und Begeman[1]), die Wilsonsche Methode der kombinierten Felder noch einmal in aller Sorgfalt durchzuführen. Statt der inkonstanten Röntgenstrahlen wurden die Strahlen eines Radiumpräparates angewandt, durch Vergrößerung der elektrischen Feldstärke wurde der Unterschied $(v_2 - v_1)$ in Gleichung (35) erhöht und die Fallgeschwindigkeit in möglichst kurzer Zeit beobachtet, um eine Änderung des Radius durch Verdampfung zu verhindern. Denn Gleichung (35) entsteht aus (33) und (34) je unter Voraussetzung der Konstanz von r. In der Tat gelang es auf diese Weise Begeman und Millikan, den Wert e in sehr viel engere Grenzen als H. A. Wilson einzuschließen, nämlich $4,12 - 4,92 \cdot 10^{-10}$ und als Mittel

$$e = 4,57 \cdot 10^{-10} \text{ [2]) elektrostat. c. g. s.}$$

Aber auch jetzt noch hafteten der Methode eine Reihe prinzipieller Unsicherheiten an. Die Oberfläche der fallenden Wolke wird stets durch Luftströmungen verzerrt und beim Anlegen des elektrischen Feldes wird die Grenze der Wolke verwaschen und unscharf. Ferner wird vorausgesetzt, daß zwei aufeinanderfolgende Entspannungen, die erste für den Fall im Erdfeld, die zweite für die kombinierten Felder, wirklich genau gleich große Tropfen bilden und daß auch bei kurzer Fallzeit sich die Kugelgröße nicht durch Verdampfen ändert. Dazu kommt noch, daß μ eine lineare Funktion der Temperatur T ist und es stets zweifelhaft bleibt, mit welchem Recht für T der aus der adiabatischen Entspannung der gesättigten Luft berechnete Wert gesetzt werden darf.

Ist es auch Begeman[3]) gelungen, auch Wilsons Methode schließlich dahin zu bringen, daß er die Werte für e in die Grenzen von 4,65 und $4,69 \cdot 10^{-10}$ einschloß, so ist es doch ein außerordentlicher experimenteller Fortschritt, daß Millikan schließlich die ganze

---

1) Millikan und Begeman, Phys. Rev. **36**, 198, 1908.

2) Diese Zahlen enthalten die nachträglich von Millikan (Phil. Mag. 1910, S. 216) gegebenen Korrektionen, die $\mu_{26^\circ} = 0,0001904$ setzen und $1\frac{1}{2}$ Proz. Fehler in der elektrischen Feldstärke (Voltmeter) berichtigen.

3) L. Begeman, Phys. Rev. **30**, 131, 1910.

ursprüngliche Wolkenbildung verlassen hat und damit kommen wir zum letzten Abschnitt, nämlich der

Beobachtung einzelner geladener Flüssigkeitstropfen.

Der Gedanke, die ganze Unsicherheit, die, wie eben ausgeführt, der Anwendung des Stokesschen Gesetzes auf eine fallende Wolke anhaftet, dadurch zu eliminieren, daß fortan um die Fallzeit eines einzigen geladenen Tropfens im Mikroskop beobachtet wird, ist gleichzeitig von Millikan und Ehrenhaft ausgesprochen worden. Während aber Ehrenhaft sein Augenmerk nun darauf richtete, die Existenz eines einheitlichen, in der Natur konstanten Wertes des elektrischen Elementarquantums zu widerlegen und damit jene Diskussion ins Leben rief, die wir mit Absicht von dem vorliegenden Berichte ausgeschlossen haben, hat Millikan das Verfahren zu einer Präzisionsmethode ausgebildet, die außerordentlich interessante Ergebnisse geliefert hat.

Wenden wir uns zunächst zu Millikans[1]) Vorversuchen:

Zwischen den Platten eines Kondensators von ca. 0,5 cm Dicke wird in Gegenwart eines starken Radiumpräparates (200 mg in 5 bis 10 cm Abstand) durch eine kräftige Entspannung einer Nebelwolke erzeugt, die sich aus Tropfen verschiedener Größe und mit verschieden vielen (n) Elementarladungen e zusammensetzt. Dann wird an den Kondensator ca. 2000 Volt angelegt, so daß das entstehende elektrische Feld von ca. 4000 Volt/cm dem Gravitationsfelde entgegenwirkt. Der Erfolg ist der, daß alle großen Tropfen mit kleiner Ladung nach unten fallen und die mit großer Ladung im Sinne des elektrischen Feldes nach oben wandern, und in kurzer Zeit ist die ganze Kondensatorkammer gesäubert bis auf wenige Tropfen, bei denen nach Gleichung (34) $\frac{4}{3} r^3 \pi d g$ sehr nahe gleich $n e \mathfrak{E}$, v_2 also sehr klein ist. Solche Tropfen zeigen in den kombinierten Feldern also nur minimale Bewegung. Durch Variation von $\mathfrak{E}$ gelingt es, so ein langsames Teilchen völlig zum Schweben zu bringen und oft genügt schon die Verdampfung eines langsam sinkenden Tropfens, um durch Verkleinerung von m die Abwärtsbewegung vollkommen zu beseitigen. Zeigt ein Tropfen auf diese Weise mehrere Sekunden hindurch keinerlei Bewegung, so ist $v_2 = 0$. Wird nun das elektrische Feld aufgehoben, so fällt der Tropfen und die Fallzeit im Erdfeld wird bestimmt während der Tropfen über drei

1) R. A. Millikan, Phil. Mag. **19**, 209, 1910.

Teilstriche, also zwei Zwischenräume, in dem Okularmikrometer eines Fernrohres vorübergeht. So hat man v_1 und daher aus (35a), da $v_2 = 0$,

$$e = 3{,}42 \cdot 10^{-9} \frac{g}{\mathfrak{E}} \cdot (v_1)^{3/2}.$$

Oft gelingt es Millikan, einen Tropfen fast eine Minute lang zu beobachten und denselben Tropfen mehrfach im Erdfeld fallen und in den kombinierten Feldern steigen zu lassen.

Mit dieser Anordnung hat Millikan mit einem Schlage alle auf Seite 430 erwähnten Mängel der Thomson-Wilsonschen Methode der kombinierten Felder beseitigt, abgesehen von der Unsicherheit, die die Anwendung des Stokesschen Gesetzes in seiner ursprünglichen Form (Gl. 3) mit sich bringt: An Stelle der verwaschenen Grenze einer Wolke tritt der scharfe Lichtpunkt eines Tropfens (Beleuchtung durch Bogenlicht), der so wie ein Stern die Fäden im Fernrohr-Okular passiert. Die Fallzeit von 5 sec enthält in der Einzelbeobachtung zwar noch ca. 3 Proz. Fehler, die sich aber durch Häufung der Ablesungen stark herabsetzen lassen. Der Einfluß des elektrischen und des Erdfeldes wird an ein und demselben Tropfen beobachtet, die Annahme, daß zwei aufeinander folgende Entspannungen gleich große Tropfen erzeugen, fällt weg. Für die Konstanz des Tropfenradius während einer Messung ist eine zweifache Sicherheit vorhanden: Die Verdampfung hat

Positiver Wassertropfen $E = 4350$ Volt/cm. Fallzeit in sec für $0{,}077_5$ cm	Positiver Alkoholtropfen $E = 5005$ Volt/cm. Fallzeit in sec für 0,1 cm	
1,6	3,8	Millikan
1,6	3,8	
1,6	4,0	
1,6	3,8	
1,6	3,8	
1,6	3,9	
1,6	3,8	Begeman
1,8	3,8	
1,8	3,8	
1,6	3,6	
$ne = 24{,}14 \cdot 10^{-10}$	4,0	
$n = 5$	$ne = 9{,}284 \cdot 10^{-10}$	
$e = 4{,}83 \cdot 10^{-10}$	$n = 2$	
	$e = 4{,}64 \cdot 10^{-10}$	

in den kombinierten Feldern keinen Einfluß, solange der Tropfen in gleicher Höhenlage schwebt, keinen Einfluß im Erdfeld, wenn die äquidistanten Marken im Okular nach gleichen Zeiten passiert werden. Und die Temperatur endlich ist nicht durch die bei der Nähe der Gefäßwände unsichere Berechnung der adiabatischen Entspannung, sondern die Zimmertemperatur, die sich in ca. 1 sec einstellt, wie durch Thermoelemente bewiesen wird.

Wir geben im vorstehenden zwei Beobachtungsreihen, die Millikan zusammen mit Begeman ausgeführt hat.

Teilchen verschiedener Masse und Ladung lassen sich beliebig durch die Größe der Entspannung und der Ionisation herstellen. Nur gelingt es zunächst noch nicht, 1 e auf einen Tropfen zu bringen, da die Tropfen mit kleiner Ladung in der Nähe solcher mit größerer durch starke Verdampfung unbeständig sind.

Millikan selbst gibt als Resultat aller Messungen nebst ihren Gewichten folgende Tabelle:

Ladung	Werte für e	Gewicht
3 e	4,59	7
4 e	4,56	7
2 e	4,64	6
5 e	4,83	4
2 e	4,87	1
6 e	4,69	3

und als Endresultat:

$$e = 4{,}65 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. c. g. s.}$$

Bei diesen Messungen lag der Radius der Tropfen zwischen 0,00037 und 0,00047 cm, ausgerechnet nach (33), d. h. dem 30- bis 40fachen der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle. Nach der Cunninghamschen Korrektion, Gl. (4), muß demnach die von Millikan erhaltene Geschwindigkeit bereits um 2—3 Proz. zu niedrig sein und das Resultat von e müßte nach (4) um 3—5 Proz. erhöht werden.

Millikan[1]) hat auch diese letzte Unsicherheit dadurch zu eliminieren gewußt, daß er fortan an Stelle der Wasser- und Alkoholtropfen kleine Öltropfen setzte, die mittels eines Zerstäubers in ionisiertes Gas eingeblasen werden, sich an Ionen anlagern und so Ladungen erhalten, die ein Vielfaches von e darstellen. Da Öltröpfchen durch ihren minimalen Dampfdruck nicht wie Wasser und Alkohol verdampfen, so kann nunmehr ein einzelnes Tröpfchen nicht nur 1 Min.,

1) R. A. Millikan, Phys. Rev. **32**, 349, 1911.

sondern beliebig mehrere Stunden hindurch beobachtet werden, zumal auch das Feld durch Vergrößerung der Kondensatorplatten ($d = 1{,}6$ cm, $\phi = 22$ cm) jetzt vollends homogen gemacht ist. Durch die Erhöhung der Lebensdauer kann einmal die Fallzeit mit beliebiger Genauigkeit gemessen werden und aus ihr der Radius mit der einzigen Unsicherheit, die der Bestimmung von μ anhaftet, die **Millikan** auf $^1/_2$ Proz. für sicher hält. Denn die beiden anderen Voraussetzungen für die Anwendbarkeit des **Stokes**schen Gesetzes, Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und treibender Kraft, sowie Unabhängigkeit der inneren Reibung von der Tropfenladung sind bis auf $^1/_2$ Proz. erfüllt: Die Steiggeschwindigkeit eines und desselben Tropfens von 0,000197 cm Radius ist im elektrischen Felde bis auf 0,5 Proz. proportional der

Feldstärke Volt/cm	Fallzeit im Erdfeld für 1,01 cm Weg	Steigzeit im Erdfeld + elektrischem Feld	Zahl der Elementarquanten n	Beobachtete Ladung*) $\times 10^{10}$	$e \times 10^{10}$
	23,2 sec	9,6 sec			
	23,0 „	9,6 „			
	23,0 „	9,6 „			
	23,2 „	9,5 „	13	63,68	4,900
	23,0 „	9,6 „			
	—	9,4 „			
4880	23,9 „	9,6 „			
	—	10,6 „	12	59,12	4,927
	—	8,7 „	14	68,65	4,904
	23,4 „	8,6 „			
	23,0 „	12,3 „			
	23,3 „	12,3 „			
	—	12,1 „	11	53,92	4,902
	23,2 „	12,4 „			
Ladung durch Radium-Ionisierung geändert:					
	23,4	72,4 sec			
4870	22,9	72,2 „	5	24,60	4,920
	23,2	72,2 „			
	23,4	382,5 „	4	—	—
4850	23,2	374,0 „			
	23,4	71,0 „	5	24,60	4,920
	23,8	70,6 „			

*) Anmerkung: In der Berechnung der Ladung ist bereits die weiter unten zu besprechende Korrektion **Cunninghams** angebracht, die aber hier nur den Absolutwert von e, nicht die Konstanz der Einzelwerte ändert, da r, wie die Fallzeit zeigt, konstant ist.

Ladung, wenn diese, sei es spontan, sei es durch Ionisierung der umgebenden Luft, jeden beliebigen Wert zwischen $4e$ und $17e$ annimmt, und die Fallgeschwindigkeit im Erdfeld ist innerhalb derselben Grenze unabhängig von der Ladung konstant. Dies mag die vorstehende Tabelle erläutern, die einige Zahlen für eine negativ geladene Ölkugel ($r = 0{,}000197$ cm) enthält, die ununterbrochen während $4^1/_2$ Stunden beobachtet wurde. Gleichzeitig gibt diese Tabelle auch ein Beispiel für den Verlauf einer der endgültigen Meßreihen.

Die aus der Fallzeit folgende vorzügliche Konstanz des Radius ermöglicht es nun Millikan, auch experimentell die Frage zu entscheiden, wie stark der gemessene Wert für e dadurch zu erhöhen ist, daß für kleine Radien die Cunninghamsche Korrektion nach Gleichung (4) in Frage kommt. Zu diesem Ende stellt Millikan eine Tabelle zusammen, die die für e nach dem einfachen Stokesschen Gesetz (35) berechneten Werte mit den aus (34), also ebenfalls dem einfachen Stokesschen Gesetz berechneten Radien vereinigt. Ein Auszug aus dieser Tabelle ist die folgende.

Fallgeschwindigkeit des Tropfens im Erdfeld cm/sec	Radius des Tropfens in cm	$e \times 10^{10}$	Wahrscheinlicher Fehler in Proz.
0,001315	0,0000313	7,384	6,0
0,001673	358	6,864	4,0
0,006813	755	5,605	1,5
0,01107	979	5,496	0,7
0,01164	0,0001004	5,483	0,4
0,01415	1109	5,448	0,4
0,04265	1954	5,208	0,5
0,1102	3166	5,065	0,4
0,1515	3712	5,027	0,5
0,2027	4297	4,989	0,7
0,3089	5315	4,980	1,0
0,4074	6104	5,033	1,0

Nach dem unkorrigierten Gesetze berechnen wir

$$e_1 = \text{const}\; v^{3/2}, \tag{37}$$

nach dem mit Gl. (4) korrigierten das wahre e

$$e = \text{const}\; v^{3/2} \left(1 + \frac{A \cdot l}{r}\right)^{3/2}. \tag{38}$$

Durch Division von (37) in (38) folgt, daß $(e_1)^{2/3}$ sich als lineare Funktion von $\frac{1}{r}$ darstellen lassen muß. Das ist in der Tat der Fall, sofern die kleinsten Werte von r, denen die größten Werte von e_1 entsprechen, zunächst ausgeschlossen bleiben. So findet Millikan zunächst einen Näherungswert für $A \cdot l$. Mit diesem Näherungswert korrigiert er rückwärts nach der nunmehr mit (4) kombinierten Fallzeit im Erdfeld

$$v_1 = \frac{2}{9} \frac{g r^2}{\mu} d \left(1 + \frac{Al}{r}\right) \tag{39}$$

die Radien. Dann benutzt er die korrigierten Werte der Radien, um abermals $e_1^{2/3}$ als lineare Funktion aller Werte von $\frac{1}{r}$ darzustellen und die so gefundene Kurve gibt ihm einen Wert für A, die Konstante der Cunninghamschen Formel (4), die somit rein empirisch, unabhängig von allen Voraussetzungen, bestimmt ist. A ist $= 0,817$. Mit dieser Konstanten 0,817 sind nun im weiteren alle Werte der Fallzeit und der Steigzeit korrigiert und dann ergibt sich e in der Tat als unabhängig vom Tropfenradius. Solcherart berechnete Werte der definitiven Messungen zeigt die folgende Tabelle, die einen Auszug aus dem Original darstellt.

Fallgeschwindigkeit in cm/sec	Tropfenradius r in cm	$e \times 10^{10}$ elektrostat.	Abweichung vom Mittel in Proz.
0,01085	0,0000967	4,892	0,20
0,01164	0,0001004	4,903	0,03
0,01193	1016	4,891	0,22
0,01415	1109	4,921	0,42
0,02613	1521	4,910	0,17
0,04265	1954	4,913	0,21
0,05534	2234	4,885	0,34
0,07270	2562	4,913	0,01
0,09822	2985	4,915	0,27
0,1219	3344	4,882	0,40
0,1267	3393	4,894	0,15
0,1644	3876	4,903	0,03
0,2175	4447	4,918	0,36

Das Mittel all dieser Werte weicht von den Einzelbeobachtungen maximal um 0,4 Proz. ab und diese Zahl beweist aufs deutlichste den großen Fortschritt, den Millikan mit seiner Methode der Einzeltropfen

gegenüber der ursprünglichen Thomson-Wilsonschen Wolkenmethode erzielt hat. Das Endresultat ist dann schließlich wegen eines Voltmeterfehlers noch etwas zu erniedrigen und lautet schließlich:

$$e = 4{,}89_1 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. c. g. s.}$$

Erwähnt sei noch eine sehr interessante experimentelle Bestätigung unserer gaskinetischen Vorstellungen, die Millikan im Anschluß an seine Versuche gefunden hat. Er findet, daß die maximale Zahl von Ionen eines Vorzeichens, die sich an einen Öltropfen anlagern, abhängig ist von dessen Radius. Auf einen Tropfen von 0,000197 cm Radius fliegen nicht mehr als 16 Teile herauf, auf einen solchen von 0,000658 cm deren bis $n = 150$. Da es nun die kinetische Energie des geladenen Ions ($^3/_2\, k\, T$) sein muß, die die elektrostatische Abstoßung des bereits geladenen Öltröpfchens überwindet, so muß

$$\frac{n e^2}{r} < {}^3/_2\, k\, T$$

sein, wobei k durch Gleichung (2) definiert ist.

$\frac{n e^2}{r}$ ist für das erste Beispiel $1{,}95 \cdot 10^{-14}$ erg, für das zweite $5{,}5 \cdot 10^{-14}$ und in der Tat sind beide Werte kleiner als $^3/_2\, k\, T = 6 \cdot 10^{-14}$ erg. ($k = 1{,}345 \cdot 10^{-16}$ erg/grad; $T = 273^0 + 26^0$.)

Nach Millikans Methode hat auch Regener[1]) einige Messungen angestellt. Er benutzt an Stelle eines Fernrohres ein Mikroskop von ca. 200 facher Vergrößerung und einen kleinen Kondensator aus Platten von 20×16 cm in 2,5 mm Abstand, die ein sehr homogenes Feld ergeben. Die Tropfengröße des Öles beträgt $2r = 3$ bis $8\,\mu$ und es gelang Regener auch häufig Tröpfchen mit nur einem Elementarquantum als Ladung zu erzeugen und beliebig lang im Gesichtsfeld zu halten. Einige Zahlen Regeners sind die folgenden:

Zahl der Ladungen	e
3	4,71
2	4,90
3	4,66
2	4,77
1	5,01
2	4,90
	$4{,}84 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. c. g. s.

In dieser von Regener benutzten Anordnung ist die Millikan-

1) E. Regener, Phys. Ztschr. 12, 135, 1911.

sche Methode, abgesehen von der zeitraubenden Cunninghamschen Korrektion, so einfach, daß sie sich nach den Erfahrungen des Referenten gut im Anfängerpraktikum ausführen läßt.

In ähnlicher Form hat auch K. Przibram[1]) jüngst nach Millikans Vorgang e Bestimmungen ausgeführt. Przibram benutzte elektrolytische Tropfen von KOH und H_2SO_4, als Gase von bekannter Viskosität μ H_2 und O_2 und als Kondensatoren Platten von 10×10 mm in 1 mm oder 20×20 mm in 2 mm Abstand.

Seine Resultate, genau wie bei Millikan nach (4), (38), (39) korrigiert, lauten:

für Tropfen in O_2 $e = 5{,}00-5{,}22 \cdot 10^{-10}$ el.-stat. c. g. s.
" " " H_2 $e = 5{,}00-5{,}05$.

Przibrams Werte für e zeigen sich aber trotz der Korrektion nach (4), (38), (39) nicht vom Tropfenradius unabhängig, er findet

Radien in μ	$e =$
$< 0{,}3$	$5{,}07 \cdot 10^{-10}$
3,0—3,2	5,07
3,2—3,4	5,27
3,4—3,6	4,96
$> 3{,}6$	4,75.

Der Grund dieses Ganges ist noch nicht aufgeklärt.

Endlich ist jüngst eine vorläufige Mitteilung erschienen, in der E. Weiß[2]) zeigt, daß man auch an festen Silberpartikeln, die man durch Verdampfen des Metalles im Lichtbogen erhält, e-Bestimmungen ausführen kann, wenn man den Radius wegen zu starker Brownscher Molekularbewegung nicht aus Fallzeit im Erdfeld und Steigzeit im Erdfeld + elektrischen Feld bestimmt, sondern aus der Brownschen Verschiebung r nach Formel (29), die ja ebenfalls das Stokessche Gesetz enthält. Vorläufige Werte ergeben als Mittel

$$e = 4{,}50 \cdot 10^{-10} \text{ el.-stat. c. g. s.},$$

eine Zahl, die als untere Grenze anzusehen ist, da es noch nicht sicher ist, daß alle Teile Kugeln sind und jede Abweichung von der Kugelform e zu klein ergibt.

Es gibt noch einige andere Wege, angenäherte Werte für das elektrische Elementarquantum zu berechnen. Dort handelt es sich mehr dabei um Ansätze, in deren Rechnung e eingeht und bei denen erst das Endresultat die Berechtigung gibt, rückwärts e zu berechnen.

1) K. Przibram, Sitz.-Ber. Wien **120**, 639, 1911.
2) E. Weiß, Phys. Ztschr. **12**, 630, 1911.

Zum Schluß seien noch einmal die Resultate derjenigen Methoden zusammengestellt, die heute am besten durchgearbeitet sind:

Methode	Autor	Wert
Auszählung der α-Teile:	Regener	$4{,}79 \cdot 10^{-10}$ el.-stat. E.
	Rutherford u. Geiger	4,65
Schwarze Strahlung:	Planck	4,69
Suspensionen in Flüssigkeiten Brownsche Bewegung	Perrin	4,24
	The Svedberg	4,64
J. J. Thomsons Methode, geladene Wolken	Begeman	4,67
Geladene Einzeltropfen	Millikan	4,89
	Regener	4,84

Das Mittel aller Zahlen ist $4{,}68 \cdot 10^{-10}$, ohne den am stärksten abweichenden Wert Perrins $4{,}73 \cdot 10^{-10}$.

Berlin, Physikal. Inst. d. Univ., Juli 1911.

(Eingegangen 3. Oktober 1911.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen, unselbständige Strömung.

R. A. Millikan and **H. Fletcher,** On the question of valency in gaseous ionization. Phil. Mag. **21**, 753—770, 1911.

M. de Broglie, Sur un cas particulier de distribution de l'ionisation dans un gaz. Couche superficielle très mince contenant des ions des deux signes. C. R. **152**, 1298—1299, 1911.

T. S. Taylor, On the ionization of different gases by the alpha particles from polonium and the relative amounts of energy required to produce an ion. Phil. Mag. **21**, 571—579, 1911.

C. T. R. Wilson, Method of making visible the paths of ionizing particles through a gas. Proc. Roy. Soc. **85**, 285—288, 1911.

W. Wilson, The variation of ionization with velocity for the β-particles. Proc. Roy. Soc. **85**, 240—248, 1911.

E. Salles, Die Diffusion der Gasionen. Le Rad. **8**, 59—62, 1911.

J. H. Clo, The effect of temperature on the ionization of a gas. Astrophys. Journ. **33**, 115—124, 1911.

R. Reiger, Über die unselbständige Strömung bei der Ionisation durch die leuchtende Entladung. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 283—306, 1911.

J. Franck u. **P. Pringsheim,** Über das elektrische und optische Verhalten der Chlorflamme. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 328—334, 1911.

G. Moreau, Sur l'ionisation des vapeurs salines par un rayonnement corpusculaire. C. R. **152**, 1171—1173, 1911.

G. Moreau, Sur l'ionisation corpusculaire des vapeurs salines et la recombinaison des ions d'une flamme. C. R. **152**, 1664—1666, 1911.

H. A. Wilson, The velocity of the ions of alkali salt vapours in flames. Phil. Mag. **21**, 711—718, 1911.

A. Blanc, Sur l'ionisation produite par le phosphore. C. R. **152**, 1170 bis 1171, 1911.

A. Campetti, Sulla mobilità degli ioni positivi prodotti nella ossidazione del rame. Atti di Torino **46**, 242—254, 1911.

L. Bloch, Recherches sur les actions chimiques et l'ionisation par barbotage. Ann. chim. et phys. **22**, 370—417, 441—495; **23**, 28—136, 1911.

G. Reboul, Conductibilité accompagnant des réactions chimiques. C. R. **152**, 1660—1661, 1911.

M. de Broglie et **L. Brizard,** Sur la mobilité des ions produits dans l'air par le sulfate de quinine en voie d'hydratation. C. R. **152**, 855—856, 1911.

W. Wilson, The discharge of positive electricity from hot bodies. Phil. Mag. **21**, 634—640, 1911.

O. W. Richardson and **H. L. Cooke,** The heat liberated during the absorption of electrons by different metals. Phil. Mag. **21**, 404—410, 1911.

R. S. Willows and **T. Picton,** Notes on the behaviour of incandescent lime cathodes. Proc. Phys. Soc. London **23**, 257—263, 1911.

C. D. Child, Discharge from hot *CaO*. Phys. Rev. **32**, 492—511, 1911.

K. Fredenhagen, Die Abgabe negativer Elektronen von erhitztem Kalium und Natrium und die Leitfähigkeit der Dämpfe dieser Metalle. Phys. Zeitschr. **12**, 398—408, 1911.

Ch. Füchtbauer, Über Elektrizitätsleitung in gesättigtem Alkalimetalldampf. Phys. Zeitschr. **12**, 225—228, 1911.

H. G. Cannegieter, Ionisation von Gasen durch Licht aus Geißlerschen Röhren. Untersuchung auf möglicherweise hierbei auftretende selektive Erscheinungen. Versl. Amsterd. **19**, 1331—1336, 1911. Proc. Amsterd. **13**, 1114—1119, 1911.

P. Lenard u. **C. Ramsauer,** Über die Wirkungen sehr kurzwelligen ultravioletten Lichtes auf Gase und über eine sehr reiche Quelle dieses Lichtes. III. Über Bildung großer Elektrizitätsträger. Heidelb. Ber. 1910, Nr. 32.

A. L. Hughes, On the velocities of the electrons produced by ultraviolet light. Proc. Cambr. Soc. **16**, 167—174, 1911.

J. R. Wright, Das positive Potential des Aluminiums als eine Funktion der Wellenlänge des auffallenden Lichtes. Phys. Zeitschr. **12**, 338 bis 343, 1911.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Über den selektiven Photoeffekt außerhalb der Alkaligruppe. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 474—481, 1911.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

A. M. Tyndall, The discharge from an electrified point. Phil. Mag. **21**, 585—603, 1911.

J. Würschmidt, Über Zweigströme in Entladungsröhren. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 359—378, 1911.

A. Wehnelt, Die Ionenbewegung in der Glimmlichtentladung. Erlang. Ber. **42**, 89—96, 1910.

Gouy, Sur l'action intercathodique dans un champ magnétique uniforme. C. R. **152**, 989—992, 1911.

J. Zenneck, Energiemessung an Hochspannungslichtbögen. Phys. Zeitschr. **12**, 343—346, 1911.

E. Bonty, Cohésion diélectrique des gaz rares monoatomiques. Ann. chim. et phys. **23**, 5—28, 1911.

A. B. Meservey, Investigation of the potentials required to produce discharges in gases at low pressures. Phil. Mag. **21**, 479—499, 1911.

E. Candidier, Recherches sur la constitution de l'étincelle électrique. C. R. **152**, 762—763, 1911.

E. Vanprée, Recherches expérimentales relatives à l'influence exercée par le mouvement de l'air sur la décharge électrique et le potentiel de décharge. Bull. de Belg. **1911**, 253—304.

S. Marsh and **W. H. Nottage,** On the formation of dust striations by an electric spark. Proc. Phys. Soc. London **23**, 257—263, 1911.

J. Robinson, Elektrische Staubfiguren. Phys. Zeitschr. **12**, 439—440, 1911

A. Léauté, Sur les irrégularités du potentiel disruptif. C. R. **152**, 1474 bis 1476, 1911.

E. Bloch, Das disruptive Potential in einem Magnetfeld. Le Rad. **8**, 51 bis 59, 1911.

A. Righi, Neue Untersuchungen über das Entladungspotential im Magnetfelde. Phys. Zeitschr. **12**, 424—439, 1911.

3. Elektrische Strahlen.

Ch. E. Guye et **S. Ratnowsky,** Détermination expérimentale de la variation d'inertie des corpuscules cathodiques en fonction de la vitesse. Arch. sc. phys. et nat. **31**, 293—321, 1911.

H. St. Allen, The path of an electron in combined radial magnetic and electric fields. Proc. Roy. Soc. **85**, 257—262, 1911.

A. Joffé, Über das magnetische Feld der Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **34**, 1026—1032, 1911.

A. Gehrts, Reflexion und Sekundärstrahlung lichtelektrisch ausgelöster Kathodenstrahlen. 63 S. Diss. Berlin 1911.

J. Malassez, Recherches sur les rayons cathodiques. Ann. chim. et phys. **23**, 231—275, 1911.

E. Henriot, Sur les rayons des métaux alcalins. C. R. **152**, 851—853, 1911.

E. Henriot, Sur le rayonnement du rubidium. C. R. **152**, 1384—1386, 1911.

W. Wilson, The variation of ionization with velocity for the β-particles. Proc. Roy. Soc. **85**, 240—248, 1911.

Fr. Hauser, Wirkung von elektrischen und magnetischen Feldern auf die Selbstaufladung von Polonium und über die Durchdringungsfähigkeit der δ-Strahlen. Phys. Zeitschr. **12**, 466—476, 1911.

L. Wertenstein, Sur un rayonnement ionisant extrêmement absorbable émis par le radium *C*. C. R. **152**, 1657—1660, 1911.

O. v. Baeyer, O. Hahn u. **L. Meitner,** Über die β-Strahlen des aktiven Niederschlags des Thoriums. Phys. Zeitschr. **12**, 273—279, 1911.

E. Rutherford, The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom. Phil. Mag. **21**, 669—688, 1911.

H. Geiger, The large scattering of the α particles. Mem. and Proc. Manch. Soc. **55**, XX—XXI, 1911.

J. Koenigsberger u. **J. Kutschewski,** Über das Verhalten der Heliumkanalstrahlen verglichen mit dem der α-Strahlen und dem des Helium-

atoms und über die Affinität der Atome zum Elektron. Heidelb. Ber. 1911, Nr. 8.

H. v. Dechend u. **W. Hammer,** Zu unserer Bemerkung zu der Mitteilung der Herren E. Gehrcke u. O. Reichenheim: Über das Dopplerspektrum der Wasserstoffkanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 312, 1911.

J. J. Thomson, Strahlen positiver Elektrizität. Jahrb. d. Rad. u. El. 8, 197—226, 1911.

J. J. Thomson, Eine neue Methode der chemischen Analyse. Jahrb. d. Rad. u. El. **8,** 226—230, 1911.

4. Die Ionen in Metallen.

J. Ishiwara, Zur Theorie der Elektronenbewegung in Metallen. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **6,** 15—34, 36—46, 1911.

P. Cermak, Über die Theorien der Thermoelektrizität und ihre Erfüllung durch neuere experimentelle Ergebnisse. Jahrb. d. Rad. u. El. **8,** 241 bis 274, 1911.

A. L. Bernoulli, Zur Elektronentheorie der metallischen Mischkristalle. Ann. d. Phys. **35,** 162—170, 1911.

J. Koenigsberger u. **J. Weiß,** Über die thermoelektrischen Effekte (Thermokräfte, Thomsonwärme) und die Wärmeleitung in einigen Elementen und Verbindungen und über die experimentelle Prüfung der Elektronentheorien. Ann. d. Phys. **35,** 1—46, 1911.

K. Baedeker, Zur Elektronentheorie der Thermoelektrizität. Ann. d. Phys. **35,** 75—89, 1911.

M. Reinganum, Studie zur Elektronentheorie der Metalle. Heidelb. Ber. 1911, Nr. 10.

F. Krüger, Über die Anwendung der Thermodynamik auf die Elektronentheorie der Thermoelektrizität. II. Phys. Zeitschr. **12,** 360—368, 1911.

H. K. Onnes, Further experiments with liquid helium. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures etc. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures. Proc. Amsterd. **13,** 1274—1276, 1911. V. The disappearance of the resistance of mercury. Proc. Amsterd. **14,** 113—115, 1911.

W. Broniewski, Recherches sur les propriétés électriques des alliages d'aluminium. Thèse. 139 p. Paris 1911.

F. W. Jordan, The Thomson and Peltier effects. Nat. **86,** 389, 1911.

F. W. Jordan, The direct measurement of the Peltier effect. Phil. Mag. **21,** 454—464, 1911.

J. H. Dellinger, The temperature coefficient of resistance of copper. Bur. of Stand. **7,** 71—101, 1911.

F. A. Wolf and **J. H. Dellinger,** The electrical conductivity of commercial copper. Bur. of Stand. **7,** 103—126, 1911.

B. Beckmann, Über den Einfluß des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit bei Pyrit, Eisenglanz und Metallegierungen. 109 S. Diss. Upsala 1911.

G. **Leimbach,** Unipolares Leitvermögen von Kontaktdetektoren und ihre Gleichrichterwirkung. Phys. Zeitschr. **12**, 228—231, 1911.

A. **Pochettino,** Sulla sensibilità alla luce dei preparati a selenio. Cim. **1**, 147—210, 1911.

Ch. **Ries,** Die Ursache der Lichtempfindlichkeit des Selens. Phys. Zeitschr. **12**, 480—490, 522—533, 1910.

O. M. **Corbino,** Azione elettromagnetica degli ioni dei metalli, deviati dalla troiettoria normale per effetto di un campo magnetico. Lincei Rend. **20**, 342—344, 1911.

E. H. **Hall** and L. L. **Campbell,** On the electromagnetic and the thermomagnetic transverse and longitudinal effects in soft iron. Proc. Amer. Acad. **46**, 623—668, 1911.

5. Ionisation in Elektrolyten.

F. A. **Kjellin,** Die elektrolytische Dissoziationstheorie unter Berücksichtigung der elektrischen Energie der Ionen. Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 192—212, 1911.

F. **Krüger,** Über das Wesen der elektrolytischen Dissoziation und Lösungstension. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 453—466, 1911.

H. R. **Kreider** and H. C. **Jones,** The dissociation of electrolytes in nonaqueous solvents as determined by the conductivity and boiling point methods. Amer. Chem. Journ. **45**, 282—324, 1911.

W. **Ostwald,** Die Untersuchung der Elektrolyse mit dem Ultramikroskop. Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Koll. **7**, 132—155, 1910.

K. **Schneider,** Die innere Reibung wässeriger Lösungen von Kalisalzen und Chloriden und ihr Zusammenhang mit der elektrolytischen Leitfähigkeit. 38 S. Diss. Rostock 1910.

K. **Drucker,** Das Dissoziationsschema der Schwefelsäure und die Beweglichkeit des Hydrosulfations. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 398—403, 1911.

S. **Lussana,** Über den Einfluß von Druck und Temperatur auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 420, 1911.

H. **Pélabon,** Sur la résistivité de séléniures d'antimoine. C. R. **152**, 1302 bis 1305, 1911.

H. V. **Hayes,** Notes on the electrical conductivity of argentic sulphide. Proc. Amer. Acad. **46**, 613—621, 1911.

W. B. **Meldrum,** The influence of alkyl substituents on the electrical conductivity of malonic acid. Journ. phys. chem. **15**, 474—488, 1911.

G. M. J. **Mackay,** Überführungsversuche mit Mischungen von Kalium chlorid und -sulfat in wässeriger Lösung. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 308—319, 1911.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

De Broglie, Sur l'abaissement des différences de potentiel de contact apparentes entre métaux par suite de l'enlèvement des couches d'humidité adhérentes. C. R. **152**, 696—698, 1911.

R. Luther, Die Thermodynamik der Kette: $Hg, HgCl, PbCl_2, Pb$. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 293—294, 1911.

G. N. Lewis u. **F. F. Rupert,** Das Potential der Chlorelektrode. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 299—307, 1911.

A. J. Allmand, The element $Cu | Cu_2O$ alkali $| H_2$ at 0°. Journ. chem. soc. **99**, 840—845, 1911.

F. G. Donnan and **A. J. Allmand,** A standard electrode with alkaline electrolyte: $Hg\ HgO$ alkali. Journ. chem. soc. **99**, 845—856, 1911.

R. Sacerdoti, Beiträge zur Kenntnis der Elektrodenpotentiale bei der elektrolytischen Darstellung von Chlor und Alkali. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 473—478, 1911.

N. Bjerrum, Über die Elimination des Flüssigkeitspotentials bei Messungen von Elektrodenpotentialen. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 389—393, 1911.

E. Cohen, Die Berechnung von elektromotorischen Kräften aus Wärmewirkungen. Chem. Weekblad **8**, 51—52, 1911.

A. P. Laurie, On the temperature coefficient of concentration cells, in which the same salt is dissolved in two different solvents. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **31**, 375—396, 1911.

A. R. Johnson, Electrochemistry of polonium. Trans. Amer. Electrochem. Soc. **18**, 165—168, 1910.

W. Peller, Neuerungen an galvanischen Elementen. Elektrochem. Zeitschr. **17**, 340—342, 1911; **18**, 7—9, 31—36, 1911.

R. C. Tolman, Electromotive force produced in solutions by centrifugal action. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 121—147, 1911.

L. Riéty, Force électromotrice produite par l'écoulement d'une solution de sulfate de cuivre dans un tube capillaire. C. R. **152**, 1375—1376, 1911.

A. Reychler, L'électrophorèse du noir de fumée. Journ. chim. phys. **9**, 382—398, 1911.

M. Kernbaum, Sur la décomposition de l'eau par les métaux. C. R. **152**, 1668—1670, 1911.

Fr. Flade, Beiträge zur Kenntnis der Passivität. Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 513—559, 1911.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

F. Ehrenhaft, Über die Frage des Elementarquantums der Elektrizität. (Zum Teil Erwiderung an die Herren E. Regener, R. A. Millikan u. H. Fletcher.) Phys. Zeitschr. **12**, 261—268, 1911.

K. Przibram, Über Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen. Phys. Zeitschr. **12**, 260—261, 1911.

A. Joffé, Zu den Abhandlungen von F. Ehrenhaft: Über die Frage nach der atomistischen Konstitution der Elektrizität. Phys. Zeitschr. **12**, 268, 1911.

R. A. Millikan, The isolation of an ion, a precision measurement of its

charge and the correction of **Stokes's** law. Phys. Rev. **32**, 349—395, 1911.

J. Roux, La charge de l'électron. C. R. **152**, 1168—1169, 1911.

J. Perrin, Les déterminations des grandeurs moléculaires. C. R. **152**, 1165—1168, 1911.

F. Sanford, On positive atomic charges. Phys. Rev. **32**, 512—517, 1911.

W. F. G. Swann, The longitudinal and transverse mass of an electron. Phil. Mag. **21**, 733—735, 1911.

A. Waßmuth, Die Bewegungsgleichungen des Elektrons und das Prinzip der kleinsten Aktion. Wien. Ber. **120**, 161—164, 1911.

N. Campbell, Relativity and the conservation of momentum. Phil. Mag. **21**, 626—630, 1911.

N. Campbell, The common sense of relativity. Phil. Mag. **21**, 502—517, 1911.

O. M. Stewart, The second postulate of relativity and the electromagnetic emission theory of light. Phys. Rev. **32**, 418—428, 1911.

E. Wertheimer, Die Plancksche Konstante h und der Ausdruck $h\nu$. Phys. Zeitschr. **12**, 408—412, 1911.

A. Schidlof, Zur Aufklärung der universellen elektrodynamischen Bedeutung der Planckschen Strahlungskonstanten h. Ann. d. Phys. **35**, 90—100, 1911.

G. H. Livens, The initial accelerated motion of a perfectly conducting electrified sphere. Phil. Mag. **21**, 640—648, 1911.

J. W. Nicholson, On the damping of the vibrations of a dielectric sphere and the radiation from a vibrating electron. Phil. Mag. **21**, 438—446, 1911.

F. A. Lindemann, Über die Berechnung der Eigenfrequenzen der Elektronen im selektiven Photoeffekt. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 482—488, 1911.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

R. C. Palmer and **H. Schlundt,** The dielectric constants of some liquid hydrides. Journ. phys. chem. **15**, 381—386, 1911.

W. Vaupel, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante flüssiger Kristalle. 32 S. Diss. Halle 1911.

H. Merczyng, Elektrische Dispersion von Wasser und Äthylalkohol für sehr kurze Wellen. Ann. d. Phys. **34**, 1015—1025, 1911.

P. Pascal, Recherches magnéto-chimiques sur la structure des halogènes. C. R. **152**, 862—865, 1911.

P. Pascal, Recherches sur les propriétés magnétiques du fluor. C. R. **152**, 1010—1012, 1911.

P. Pascal, Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution. Bull. soc. chim. **9**, 336—339, 1911.

O. Owen, Magnetic bodies composed of non-magnetic elements. Electr. **67**, 142—143, 1911.

W. Gebhardt, Messung der Magnetisierbarkeit von Mangan. 38 S. Diss. Marburg 1910.

F. Behnsen, Der Einfluß von Oxydbildung und thermischer Behandlung auf den Magnetismus des Kupfers. 40 S. Diss. Halle 1911.

E. Feytis, Magnétisme de quelques sels complexes. C. R. **152**, 708—711, 1911.

H. Moehle, Untersuchungen über den Magnetismus einiger Kobalt- und Nickelsalze. 41 S. Diss. Halle 1910.

C. E. Mendenhall and **W. F. Lent,** A method of measuring the susceptibility of weakly magnetic substances and a study of the susceptibility of alloys of bismuth with tellurium and thallium. Phys. Rev. **32**, 406 bis 417, 1911.

H. K. Onnes and **A. Perrier,** Researches on magnetism. III. On para- and diamagnetism at very low temperatures. Proc. Amsterd. **14**, 115 bis 122, 1911.

P. Weiss, Sur la rationalité des rapports des moments magnétiques moléculaires et le magnéton. Arch. sc. phys. et nat. **31**, 401—438, 1911.

P. Weiss, Sur le magnéton dans les corps solides paramagnétiques. C. R. **152**, 688—691, 1911.

P. Weiss et **G. Foex,** Étude de l'aimantation des corps ferromagnétiques au-dessus du point de Curie. Journ. de phys. **1**, 274—287, 1911.

A. Leduc, Sur le travail d'aimantation. C. R. **152**, 1243—1245, 1911.

M. La Rosa, Due regole semplici per l'interpolazione grafica fra due curve particolari di magnetizzazione. N. Cim. **1**, 115—119, 1911.

W. Kummer, Die Magnetisierung des Eisens bei sehr kleinen Feldstärken. Elektrot. Zeitschr. **32**, 380—381, 1911.

E. Gumlich u. **W. Rogowski,** Die Magnetisierung des Eisens bei sehr kleinen Feldstärken. Elektrot. Zeitschr. **32**, 381, 1911.

J. Epstein, Die magnetische Prüfung von Eisenblech. Elektrot. Zeitschr. **32**, 334—339, 363—368, 601, 1911.

O. S. Bragstad, J. Liska, Die magnetische Prüfung von Eisenblech. Elektrot. Zeitschr. **32**, 601, 1911.

E. Gumlich u. **W. Rogowski,** Die magnetische Prüfung von Eisenblech. Bemerkungen zu dem Aufsatz des Herrn Prof. Dr. Epstein. Elektrot. Zeitschr. **32**, 613—614, 1911.

G. Ercolini, Sulla magnetizzazione del ferro per effetto di due campi ortogonali. Cim. **1**, 375—393, 1911.

G. Ercolini, Sulle variazioni magnetiche prodotte nel nichel dalle deformazioni. Cim. **1**, 237—268, 1911.

E. Wilson and **L. C. Budd,** Previous magnetic history as affected by temperature. Proc. Phys. Soc. London **23**, 253—256, 1911.

W. Kaufmann u. **W. Meier,** Magnetische Eigenschaften elektrolytischer Eisenschichten. Phys. Zeitschr. **12**, 513—522, 1911.

E. Gehrcke u. **M. v. Wogau,** Magnetische Messungen. II. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 448—469, 1911.

Ch. Mauguin, Orientation des cristaux liquides par le champ magnétique. C. R. **152**, 1680—1684, 1911.

9. Thermische Strahlung, Absorption, Emission und Dispersion fester und flüssiger Körper.

L. Natanson, On the statistical theory of radiation. Krak. Anz. 1911, 134 bis 148.

C. E. Mendenhall, On the emissive power of wedge-shaped cavities and their use in temperature measurements. Astrophys. Journ. **33**, 91—97, 1911.

W. W. Coblentz, Selective radiation from various substances. III. Bur. of Stand. **7**, 243—294, 1911.

W. W. Coblentz, The reflecting power of various metals. Bur. of Stand. **7**, 197—225, 1911.

V. Fréedericksz, Dispersion und Absorption in Chrom und Mangan für das sichtbare und ultraviolette Spektrum. Ann. d. Phys. **34**, 780—796, 1911.

N. Galli u. **K. Försterling,** Theoretische und experimentelle Untersuchungen über das optische Verhalten dünnster Metallschichten. Gött. Nachr. **1911**, 58—70.

L. Bell, On the opacity of certain glasses for the ultraviolet. Proc. Amer. Acad. **46**, 669—680, 1911.

J. de Kowalski, Reflection of ultraviolet rays by snow. Nat. **86**, 144, 1911.

C. R. Crymble, A. W. Stewart, R. Wright and **W. G. Glendinning,** The influence of conjugated linkings on general absorptive power. I. The absorption spectra of some benzene derivatives. Journ. chem. soc. **99**, 451—462, 1911.

J. E. Purvis, The absorption spectra of chlorobenzene and bromobenzene as vapours as liquids and in solution. Journ. chem. soc. **99**, 811—827, 1911.

F. H. Getman, A study of the optical properties of some unsaturated ketones. Amer. Chem. Journ. **45**, 539—547, 1911.

E. Ch. C. Baly, The absorption spectra of chlorobenzene, the dichlorobenzenes and the chlorotoluenes. Journ. chem. soc. **99**, 856—858, 1911.

J. J. Dobbie and **A. Lauder,** The absorption spectra of cinchoine, quinine and their isomerides. Journ. chem. soc. **99**, 1254—1261, 1911.

G. P. Baxter u. **Tr. St. Woodward,** Das ultraviolette Absorptionsspektrum wässeriger Neodymchloridlösungen. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 270 bis 272, 1911.

W. W. Strong, Uran- und Neodymaggregate. Phys. Zeitschr. **12**, 269, 1911.

Th. R. Merton, The absorption spectra of permanganates in certain solvents. Journ. chem. soc. **99**, 637—639, 1911.

H. du Bois u. **G. J. Elias,** Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung bei selektiven Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 345—352, 1911.

G. J. Elias, Anomale magnetische Drehungsdispersion und selektive Absorption. Ann. d. Phys. **35**, 299—346, 1911.

E. Darmois, Recherches sur la polarisation rotatoire magnétique. Ann. chim. et phys. **22**, 47—281, 495—590, 1911.

F. Schwers, Densité, polarisation rotatoire magnétique et indice de réfrac-

tion des mélanges binaires. Nouvelles contributions à l'étude des solutions. Journ. chim. phys. **9**, 325—351, 1911.

L. Tschugaeff, Über Rotationsdispersion. III. Farblose Verbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 469—483, 1911.

A. Mazzucchelli, A proposito di uno studio recente su l'indice di rifrazione dei miscugli binari. Linc. Rend. **20**, 752—758, 1911.

G. Meslin, Sur la double réfraction circulaire du chlorate de sodium. C. R. **152**, 1666—1668, 1911.

R. Brauns, Die Änderung des optischen Achsenwinkels in Gips bei höherer Temperatur. Zentralbl. f. Min. **1911**, 401—405.

O. Lehmann, Über Molekularstruktur und Optik flüssiger Kristalle. Ann. d. Phys. **35**, 193—219, 1911.

O. Lehmann, Struktur und Optik großer Kristalltropfen. Phys. Zeitschr. **12**, 540—546, 1911.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

J. Stark, Anwendung einer Valenzhypothese auf Erscheinungen der Fluoreszenz. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 514—518, 1911.

L. Brüninghaus, Sur la loi de Stokes et sur une relation générale entre l'absorption et la phosphorescence. C. R. **152**, 1578—1580, 1911.

H. Stobbe u. **E. Ebert,** Fluoreszenz und Radiolumineszenz einiger Kohlenwasserstoffe mit Äthan-, Äthylen- und Acetylen-Resten. Chem. Ber. **44**, 1294—1297, 1911.

E. Goldstein, Über die Untersuchung der Emissionsspektra fester aromatischer Substanzen mit dem Ultraviolettfilter. Ann. d. Phys. **34**, 378 bis 392, 1911.

W. E. Pauli, Über ultraviolette und ultrarote Phosphoreszenz. Ann. d. Phys. **34**, 739—779, 1911.

H. du Bois u. **G. J. Elias,** Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung bei selektiven Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 345—352, 1911.

A. Pochettino, Sui fenomeni di luminescenza catodica nei minerali. N. Cim. **1**, 21—64, 1911.

L. Marino e **C. Porlezza,** Sulla luminosità del fosforo. Esperienze da lezione. Lincei Rend. **20**, 442—446, 1911.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

H. Vigneron, Répartition des raies spectrales dans les spectres d'émission: théorie de Ritz. Journ. de phys. **1**, 294—301, 381—388, 1911.

H. E. Watson, On regularities in the spectrum of neon. Proc. Cambr. Soc. **16**, 130—135, 1911.

E. T. Whittaker, On the dynamical nature of the molecular systems which emit spectra of the banded type. Proc. Roy. Soc. **85**, 262—270, 1911.

J. Stark, Zur Frage nach dem Träger und dem Sitz der Emission von Serienlinien. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 405—416, 1911. Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 231—240, 1911.

F. Horton, The vacuum spectra of mercury. Proc. Roy. Soc. **85**, 288 bis 302, 1911.

J. Franck u. **P. Pringsheim,** Über das elektrische und optische Verhalten der Chlorflamme. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 328—334, 1911.

J. Stark, Bemerkung zu den Beobachtungen der Herren Gehrcke und Reichenheim über den Dopplereffekt von Wasserstoffkanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 353—356, 1911.

H. Baerwald, Untersuchung der Einwirkung des Magnetfeldes auf den Dopplereffekt der Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **34**, 1026—1032, 1911.

G. S. Fulcher, The production of light by canal rays. Astrophys. Journ. **33**, 28—57, 1911.

G. A. Hemsalech, Sur le spectre de l'air donné par la décharge initiale de l'étincelle de self-induction. C. R. **152**, 1471—1474, 1911.

G. A. Hemsalech, Sur le spectre de lignes de l'air donné par l'étincelle de self-induction. C. R. **152**, 1007—1009, 1911.

G. A. Hemsalech, Sur quelques phénomènes spectraux qui accompagnent le soufflage de l'étincelle par un champ magnétique. C. R. **152**, 1086 bis 1089, 1911.

W. Steubing, Zur Spektroskopie des Sauerstoffs. Antwort an Herrn Kayser. Ann. d. Phys. **34**, 1003—1010, 1911.

J. Stark, Herrn H. Kayser zur Antwort. Ann. d. Phys. **34**, 1011—1014, 1911.

W. G. Duffield, The effect of pressure upon arc spectra. Nr. 3. Silver λ 4000 to λ 4600. Nr. 4. Gold. Phil. Trans. **211**, 33—73, 1911.

R. Rossi, On the pressure displacement of spectrales lines. Phil. Mag. **21**. 499—501, 1911.

P. G. Nutting and **O. Tugman,** The intensities of some hydrogen, argon and helium lines in relation to current and pressure. Bur. of Stand. **7**, 49—70, 1911.

J. Kyll, Intensitätsmessungen im positiven Bandenspektrum des Stickstoffs. 56 S. Diss. Münster 1911.

A. Becker, Über die Diffusion leuchtender Metalldämpfe in Flammen und über die Lichtemissionszentren dieser Dämpfe. I. Teil. Meßmethode und deren Theorie. Heidelb. Ber. 1911, Nr. 7.

R. W. Wood and **R. H. Galt,** The cathode-ray fluorescence of sodium vapor. Astrophys. Journ. **33**, 72—80, 1911.

T. Krawetz, Über einen möglichen Unterschied zwischen Emissions- und Absorptionsspektren. Phys. Zeitschr. **12**, 510—511, 1911.

H. Kayser, Ch. Fabry, J. S. Ames, Additional secondary standards, international system, in the arc spectrum of iron. Astrophys. Journ. **33**, 85, 1911.

W. Stahl, Untersuchungen über die Spektren des Argons. Zeitschr. f. wiss. Phot. **9**, 302—312, 1911.

G. Claude, Sur les tubes luminescents au néon. C. R. **152**, 1377—1379, 1911.

L. Houllevigue, Sur un rayonnement émis à l'intérieur des lampes à incandescence. C. R. **152**, 1240—1243, 1911.

A. L. Hughes, On the ultraviolet light from the mercury arc. Phil. Mag. **21**, 393—404, 1911.

M. La Rosa e **B. Muglia,** La potenza specifica e la struttura spettrale nell'arco di piccola intensità. Cim. **1**, 283—286, 1911.

A. Tian, Sur les radiations qui décomposent l'eau et sur le spectre ultraviolet extrême de l'arc au mercure. C. R. **152**, 1483—1488, 1911.

J. Courmont et **Ch. Nogier,** Diminution progressive du rendement en ultraviolet des lampes en quartz à vapeur de mercure, fonctionnant à haute température. C. R. **152**, 1746—1747, 1911.

Th. Lyman, The spectra of some gases in the Schumann region. Astrophys. Journ. **33**, 98—107, 1911.

M. Aretz, Über den langwelligen Teil des Kupferfunken- und Kupferbogenspektrums. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **9**, 256—269, 1911.

H. Rubens u. **O. v. Baeyer,** Über die Energieverteilung der von der Quarzquecksilberlampe ausgesandten langwelligen Strahlung. Berl. Ber. **1911**, 666—667.

H. Rubens and **O. v. Baeyer,** On extremely long waves emitted by the quartz mercury lamp. Phil. Mag. **21**, 689—695, 1911.

P. Wolter, Über die ultravioletten Banden des Kohlenoxydspektrums. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **9**, 361—387, 1911.

J. Meunier, Sur les spectres de combustion des hydrocarbures et de différents métaux. C. R. **152**, 1746—1747, 1911.

A. Fowler and **R. J. Strutt,** Spectroscopic investigations in connection with the active modification of nitrogen. I. Spectrum of the afterglow. Proc. Roy. Soc. **85**, 377—388, 1911.

J. E. Purvis, The absorption spectra of the vapours of some sulphur compounds. Proc. Cambr. Soc. **16**, 155—160, 1911.

F. Croze, Sur le second spectre de l'hydrogène dans l'extrême rouge. C. R. **152**, 1574—1576, 1911.

G. Gruschke, Die Brechung und Dispersion des Lichtes in einigen Gasen. Ann. d. Phys. **34**, 801—816, 1911.

W. H. Julius and **B. J. van der Plaats,** Observations concerning anomalous dispersion of light in gases. Proc. Amsterd. **13**, 1088—1093, 1911.

W. H. Julius, Selektive Absorption und anomale Zerstreuung (Diffusion) des Lichtes in ausgedehnten Gasmassen. Phys. Zeitschr. **12**, 329 bis 338, 1911.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

W. Voigt, Allgemeines über Emission und Absorption im Zusammenhang mit der Frage der Intensitätsmessungen beim Zeeman-Effekt. Nach Beobachtungen von K. Försterling. Mit einem Zusatz von H. A. Lorentz. Gött. Nachr. **1911**, 71—97.

W. Voigt, Zur Frage der Dissymmetrie der Zeemanschen Tripletts. Ann d. Phys. **35**, 101—108, 1911.

P. Zeeman, Betrachtungen über Lichtausstrahlung unter gleichzeitigem Einfluß elektrischer und magnetischer Kräfte und einige nach Anleitung derselben angestellten Versuche. Journ. de phys. **1**, 442—460, 1911; Proc. Amsterd. **14**, 2—11, 1911.

P. Zeeman, Le cas général de la décomposition magnétique des raies

spectrales et son application en astrophysique. Journ. de phys. **1**, 442 bis 460, 1911.

A. Dufour, Über das Zeemanphänomen, welches die Liniengruppen der Spektren vom Typus II zeigen. Rad. **8**, 97—101, 1911.

A. Cotton, Messungen über den Zeeman-Effekt. Magnetische Veränderungen der Emissionslinien der Körper im gasförmigen Zustande. Rad. **8**, 33—43, 1911.

H. Lunelund, Über das Verhalten der Trabanten — 0,121 Å.-E. der Quecksilberlinie 5790 Å.-E. im magnetischen Felde. Phys. Zeitschr. **12**, 511—512, 1911.

H. D. Babcock, The Zeeman effect for chromium. Astrophys. Journ. **33**, 217—233, 1911.

B. E. Moore, Über die Trennung der Spektrallinien des Kalziums und des Strontiums im Magnetfelde. Phys. Zeitschr. **12**, 443—445, 1911.

E. Darmois, Recherches sur la polarisation rotatoire naturelle et la polarisation rotatoire magnétique. Ann. chim. et phys. **22**, 247—281, 495 bis 590, 1911.

H. du Bois u. **G. J. Elias,** Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung bei selektiven Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 345—352, 1911.

G. J. Elias, Anomale magnetische Drehungsdispersion und selektive Absorption. Ann. d. Phys. **35**, 299—346, 1911.

F. Schwers, Densité, polarisation rotatoire magnétique et l'indice de réfraction des mélanges binaires. Nouvelles contributions à l'étude des solutions. Journ. chim. phys. **9**, 325—351, 1911.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

R. Whiddington, The production and properties of soft Röntgen radiation. Proc. Roy. Soc. **85**, 99—118, 1911.

R. Whiddington, The production of characteristic Röntgen radiations. Proc. Cambr. Soc. **16**, 150, 1911.

R. Whiddington, The production of characteristic Röntgen radiations. Proc. Roy. Soc. **85**, 323—332, 1911.

J. C. Chapman, Homogeneous Röntgen radiation from vapours. Phil. Mag. **21**, 446—454, 1911.

J. C. Chapman and **E. D. Guest**, The intensity of secondary homogeneous Röntgen radiation from compounds. Proc. Cambr. Soc. **16**, 136 bis 141, 1911.

R. T. Beatty, The ionization of heavy gases by X-rays. Proc. Roy. Soc. **85**, 230—239, 1911.

Ch. A. Sadler and **A. J. Steven,** An apparent softening of Röntgen rays in transmission through matter. Phil. Mag. **21**, 659—668, 1911.

W. H. Bragg, Energy transformations of X-rays. Proc. Roy. Soc. **85**, 349—365, 1911.

Guilleminot, Sur le rendement en rayons secondaires des rayons *X* de qualité différente. C. R. **152**, 763—766, 1911.

Guilleminot, Intensité et qualité des rayons *X* diffusés par les lames

d'aluminium d'épaisseur variée (rayons secondaires). C. R. **152**, 1092 bis 1095, 1911.

Ch. G. Barkla, Note on the energy of scattered X-radiation. Phil. Mag. **21**, 648—652, 1911.

E. A. Owen, The scattering of Röntgen radiation. Proc. Cambr. Soc. **16**, 161—166, 1911.

J. A. Crowther, Further experiments on scattered Röntgen radiation. Proc. Cambr. Soc. **16**, 188, 1911.

J. A. Crowther, On an attempt to detect diffusion in a pencil of Röntgen rays. Proc. Cambr. Soc. **16**, 177—187, 1911.

J. C. Chapman, An attempt to detect a fatigue effect in the production of secondary Röntgen radiations. Proc. Cambr. Soc. **16**, 142—147, 1911.

F. C. Miller, The polarization of Röntgen rays from an anticathode of silver. Journ. Franklin Inst. **171**, 457—461, 1911.

J. Franck u. **R. Pohl,** Bemerkung zu den Versuchen des Herrn **Marx** über die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **34**, 936—940, 1911.

E. Marx, Sind meine Versuche über die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen durch Interferenz elektrischer Luftwellen erklärbar? (Antwort an die Herren Franck und Pohl.) Ann. d. Phys. **35**, 397—400, 1911.

C. Bedreag, L'électrisation par les rayons X. Ann. de Jassy **7**, 53—71, 1911.

Hurmuzescu, L'électrisation par les rayons X. Ann. de Jassy **7**, 27—77, 1911.

A. Wertheimer, Über Strom- und Spannungsverlauf (Charakteristik) von Röntgenröhren. 42 S. Diss. Göttingen 1911.

A. Sommerfeld, Über die Struktur der γ-Strahlen. Münch. Ber. 1911. 60 S.

W. Wilson, The effect of temperature on the absorption coefficient of iron for γ-rays. Phil. Mag. **21**, 532—534, 1911.

J. A. Gray, Secondary γ-rays produced by β-rays. Proc. Roy. Soc. **85**, 131—139, 1911.

Fr. Hauser, Wirkung von elektrischen und magnetischen Feldern auf die Selbstaufladung von Polonium und über die Durchdringungsfähigkeit der δ-Strahlen. Phys. Zeitschr. **12**, 466—476, 1911.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

P. Pascal, Recherches magnéto-chimiques sur la structure atomique des halogènes. C. R. **152**, 862—865, 1911.

H. A. Wilson, The number of electrons in the atom. Phil. Mag. **21**, 718 bis 722, 1911.

A. van den Broek, Das Mendelejeffsche „kubische" periodische System der Elemente und die Einordnung der Radioelemente in dieses System. Phys. Zeitschr. **12**, 490—497, 1911.

Th. Wulf, Über die Radioaktivität als allgemeine Eigenschaft der Körper. Phys. Zeitschr. **12**, 497—500, 1911.

E. Rutherford, The scattering of the α- and β-rays and the structure of the atom. Mem. and Proc. Manch. Soc. **55**, XVIII—XX, 1911.

P. Lipp, Über molekulare Asymmetrie. Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 275—285, 1911.

H. S. Fry, Die Konstitution des Benzols vom Standpunkte des korpuskular-atomistischen Begriffs der positiven und negativen Wertigkeit. I. Eine Interpretation der Regel von Crum Brown u. Gibson. Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 385—392, 1911. II. Dynamische Formeln und das Ultraviolettspektrum des Benzols. Ebenda **76**, 398—412, 1911.

H. S. Fry, Einige Anwendungen des Elektronenbegriffes der positiven und negativen Wertigkeit. III. Dynamische Formeln und das Ultraviolettabsorptionsspektrum des Naphthalins. Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 591—600, 1911.

E. Baur, Über das periodische System der Elemente. Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 569—583, 1911.

A. N. Meldrum, The development of the atomic theory: (4) Dalton physical atomic theory. Mem. and Proc. Manch. Soc. **55**, Nr. VI, 1911. (5) Daltons chemical theory. Nr. VI. (6) The reception accorded to the theory advocated by Dalton Nr. XIX.

E. v. Stackelberg, Versuch einer neuen tabellarischen Gruppierung der Elemente auf Grund des periodischen Systems. Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 75—81, 1911.

Th. W. Richards, The fundamental properties of the elements. Journ. chem. soc. **99**, 1201—1217, 1911.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

W. Muthmann u. **A. Schaidhauf,** Über das Verhalten des Kohlenoxyds sowie einiger Gasgemenge in der Hochspannungsflamme. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 497—503, 1911.

R. J. Strutt, A chemically active modification of nitrogen produced by the electric discharge. Proc. Roy. Soc. **8**, 219—229, 1911.

P. J. Kirkby, A theory of the chemical action of the electric discharge in electrolytic gas. Proc. Roy. Soc. **85**, 151—174, 1911.

G. Lechner, Über den Einfluß der Unterbrechungszahl und der Stromform auf die Ozonbildung. Zeitschr. f Elektrochem. **17**, 414—420, 1911.

V. Kohlschütter, Chemische Wirkung von Kanalstrahlen. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 393—398, 1911.

E. Ph. Perman, Chemical action induced by cathode rays and canal rays. Journ. chem. soc. **99**, 833—840, 1911.

K. Przibram, Die Untersuchungen über die Kondensation von Dämpfen an Kernen. Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 285—308, 1911.

C. T. R. Wilson, Method of making visible the paths of ionising particles through a gas. Proc. Roy. Soc. **85**, 285—288, 1911.

H. Dember, Über den Einfluß von Radiumstrahlen auf die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 313—327, 1911.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

K. Jellinek, Über die elektrolytische Herstellung von Hydrosulfit aus Bisulfitlösung. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 245—261, 1911.

Cr. Nicolescu, Beiträge zur Kenntnis der auf elektrochemischem Wege gewonnenen Oxydationsprodukte des Wismuts. 62 S. Diss. Techn. Hochsch. Berlin 1911.

E. Müller u. **P. Koppe**, Einfluß der Stromkonzentration auf die elektrolytische Chloratbildung. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 421—430, 1911.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

G. Ciamician u. **P. Silber**, Chemische Lichtwirkungen. XIX. Chem. Ber. **44**, 1280—1289, 1911.

G. Ciamician u. **P. Silber**, Chemische Lichtwirkungen. XX. Chem. Ber. **44**, 1554—1558, 1911. XXI, ebenda 1558—1564.

M. Tsewett, Eine Hypothese über den Mechanismus der photosynthetischen Energieübertragung. Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 413—419, 1911.

A. Tian, Sur la décomposition de l'eau par la lumière ultraviolette. C. R. **152**, 1012—1014, 1911.

D. Berthelot, Die chemischen Wirkungen der ultravioletten Strahlen. Rev. gén. d. sc. **22**, 322—332, 1911.

H. Bierry, **V. Henri** et **A. Ranc**, Actions des rayons ultraviolets sur la saccharose. C. R. **152**, 1629—1632, 1911.

H. Euler et **H. Ohlsén**, Sur l'inversion de la saccharose dans les rayons ultraviolets. Journ. chim. phys. **9**, 416—422, 1911.

M. Landau, Action des rayons ultraviolets sur l'acide lactique. C. R. **152**, 1308—1309, 1911.

C. E. Waters, The action of sunlight and air upon some lubricating oils. Bur. of Stand. **7**, 227—234, 1911.

W. Chlopin, Über die Entstehung von Oxydationsmitteln in der atmosphärischen Luft bei Einwirkung von ultravioletten Strahlen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **71**, 198—205, 1911.

R. Pribram u. **A. Franke**, Über Kondensationen durch ultraviolettes Licht. Chem. Ber. **44**, 1035—1039, 1911.

G. Owen and **H. Pealing**, On condensation nuclei produced by the action of light on iodine vapour. Phil. Mag. **21**, 465—479, 1911.

G. Kümmell, Die Aktivierung des Chlorgases durch Belichten. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 409—412, 1911.

M. Reimer, The action of light on esters of α-cyancinnamylidenacetic acid. Amer. Chem. Journ. **45**, 417—436, 1911.

J. Plotnikow, Photochemische Studien. I. Oxydation des Jodoforms durch Sauerstoff. (Dritte Mitteilung.) Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 743—752, 1911.

L. Bruner u. **J. Kozak**, Zur Kenntnis der Photokatalyse. I. Die Lichtreaktion in Gemischen. Uransalz + Oxalsäure. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 354—360, 1911.

W. Reinders, Studien über die Photohaloide I. Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 213—226, 1911.

K. Sichling, Über die Natur der Photochloride des Silbers und deren Lichtpotentiale. Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 1—57, 1911.

E. Baur, Bemerkungen zu der Arbeit von K. Sichling. Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 58—65, 1911.

E. E. K. Mees, On the ratio between the diameter of the photographic image of a point and the exposure which produced it. Astrophys. Journ. **33**, 81—84, 1911.

W. D. Bancroft, The photographic plate. V. Journ. phys. chem. **15**, 313 bis 366, 1911.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

A. van den Broek, Das Mendelejeffsche „kubische" periodische System der Elemente und die Einordnung der Radioelemente in dieses System. Phys. Zeitschr. **12**, 490—497, 1911.

Th. Wulf, Über die Radioaktivität als allgemeine Eigenschaft der Körper. Phys. Zeitschr. **12**, 497—500, 1911.

G. Martin, Who first suggested that the radio-active elements are elements undergoing decomposition at ordinary temperatures. Chem. News **103**, 169, 1911.

H. Greinacher, Ein neues Radium perpetuum mobile. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 398—404, 1911.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

O. v. Baeyer, O. Hahn u. **L. Meitner,** Nachweis von β-Strahlen bei Radium *D*. Phys. Zeitschr. **12**, 378—379, 1911.

O. v. Baeyer, O. Hahn u. **L. Meitner,** Über die β-Strahlen des aktiven Niederschlags des Thoriums. Phys. Zeitschr. **12**, 273—279, 1911.

L. Wertenstein, Sur un rayonnement ionisant extrêmement absorbable émis par le radium. C. R. **152**, 1657—1660, 1911.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

L. Meitner, Die radioaktiven Eigenschaften der Thoriumreihe. Naturw. Rdsch. **26**, 353—356, 1911.

R. Pirret and **F. Soddy,** The ratio between uranium and radium in minerals. II. Phil. Mag. **21**, 652—658, 1911.

K. Fajans u. **W. Makower,** Über den Rückstoß des $Ra\,C_2$ im Vakuum. Phys. Zeitschr. **12**, 378, 1911.

R. W. Boyle, The behaviour of radium emanation at low temperatures. Phil. Mag. **21**, 722—732, 1911.

W. S. Titow, Beitrag über die Radiumemanationsgehaltbestimmung durch Ionisationsströme. Phys. Zeitschr. **12**, 476—480, 1911.

K. Fajans, Über die komplexe Natur von Radium *C*. Phys. Zeitschr. **12**, 369 bis 377, 1911.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

W. Marckwald and **A. S. Russell,** The amount of radium contained in some uranium ores. Chem. News **103**, 277—278, 1911.

A. Holmes, The association of lead with uranium in rock-minerals and its application to the measurement of geological time. Proc. Roy. Soc. **85**, 248—256, 1911.

A. L. Fletcher, The radioactivity of some igneous rocks from antarctic regions. Phil. Mag. **21**, 770—773, 1911.

P. Viereck, Über die Radioaktivität einiger Gesteinsarten und deren Verwitterungsprodukte. 37 S. Halle 1910.

O. Murani, Radioattività delle sorgenti minerali dell'Aspio. Rend. Lomb. **44**, 78—83, 1911.

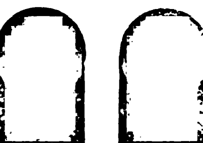
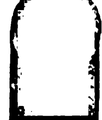
Tageslicht, ◇ Funkenlicht, ○ Röntgenstrahlen, Druck



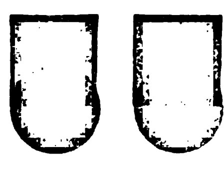

Funkenlicht +→ Tageslicht.



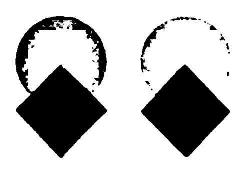
Funkenlicht ←+ Tageslicht.

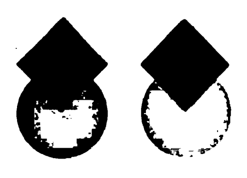
Röntgenstrahlen +→ Tageslicht.



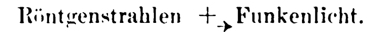
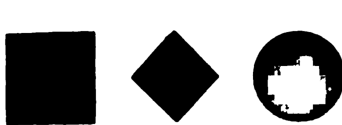
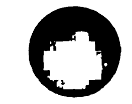
Röntgenstrahlen ←+ Tageslicht.



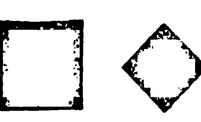
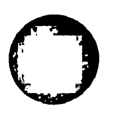
Röntgenstrahlen +→ Funkenlicht.



Röntgenstrahlen ←+ Funkenlicht.

Druck +→ { Tageslicht / Funkenlicht / Röntgenstrahlen

Druck ←+ { Tageslicht / Funkenlicht / Röntgenstrahlen

Fig. 6.

Nach M. Volmer, Phot. Umkehrungserscheinungen.

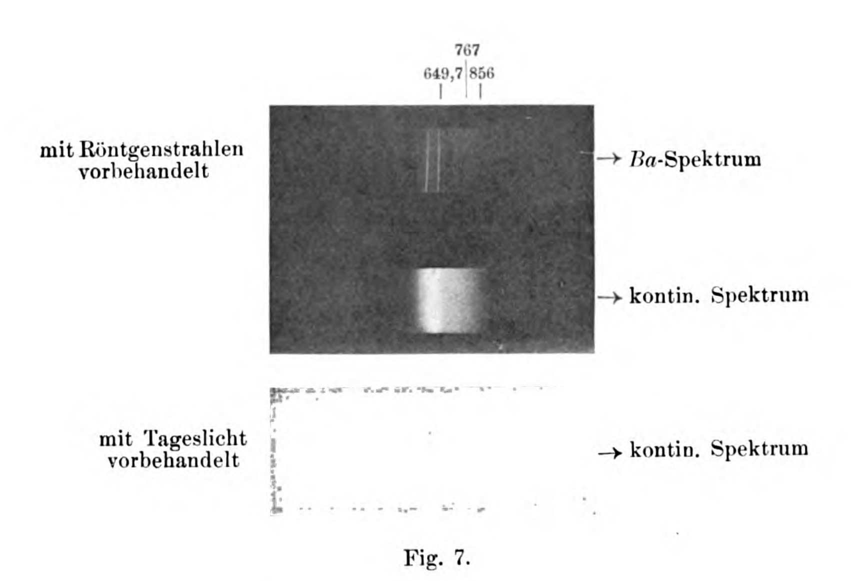
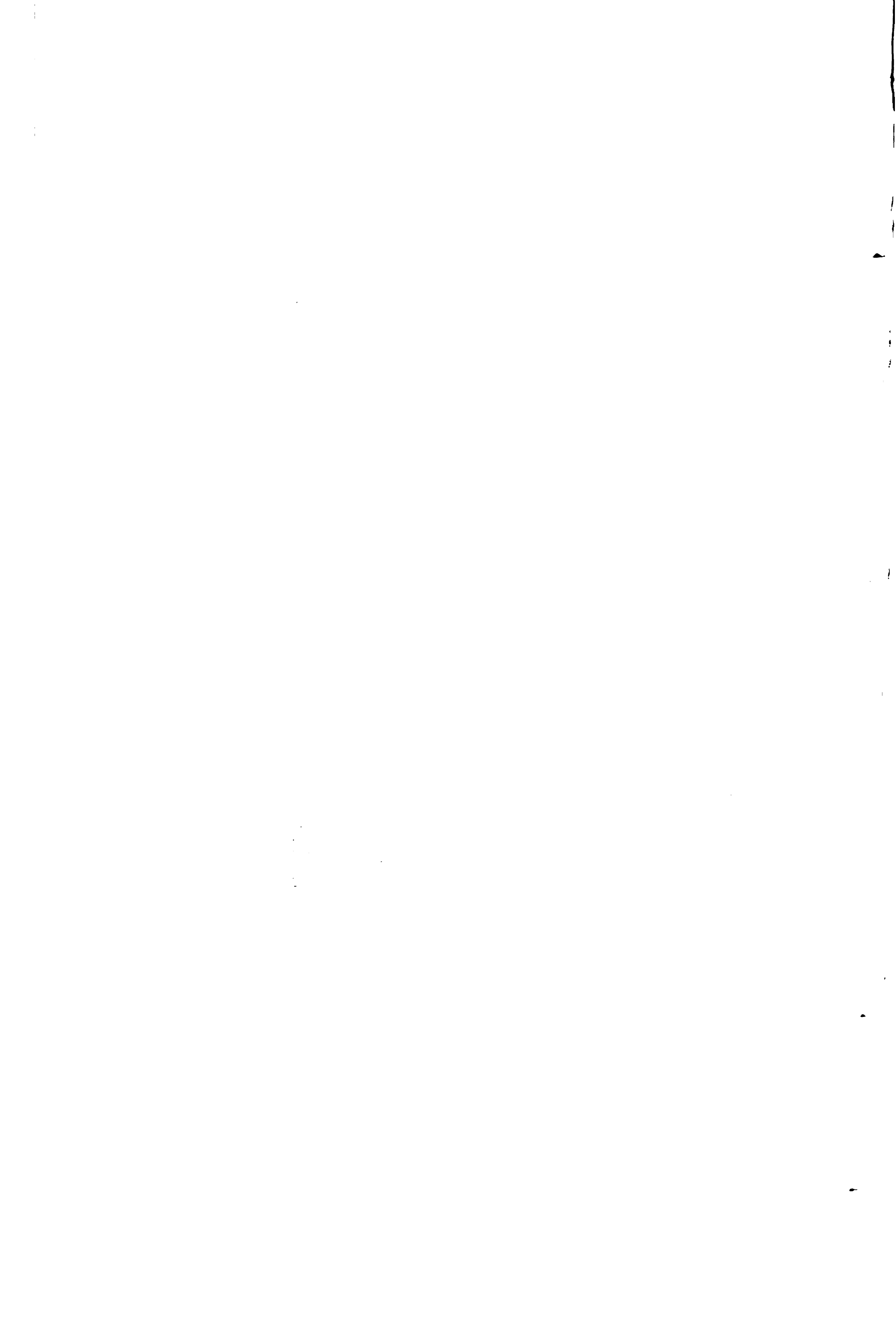
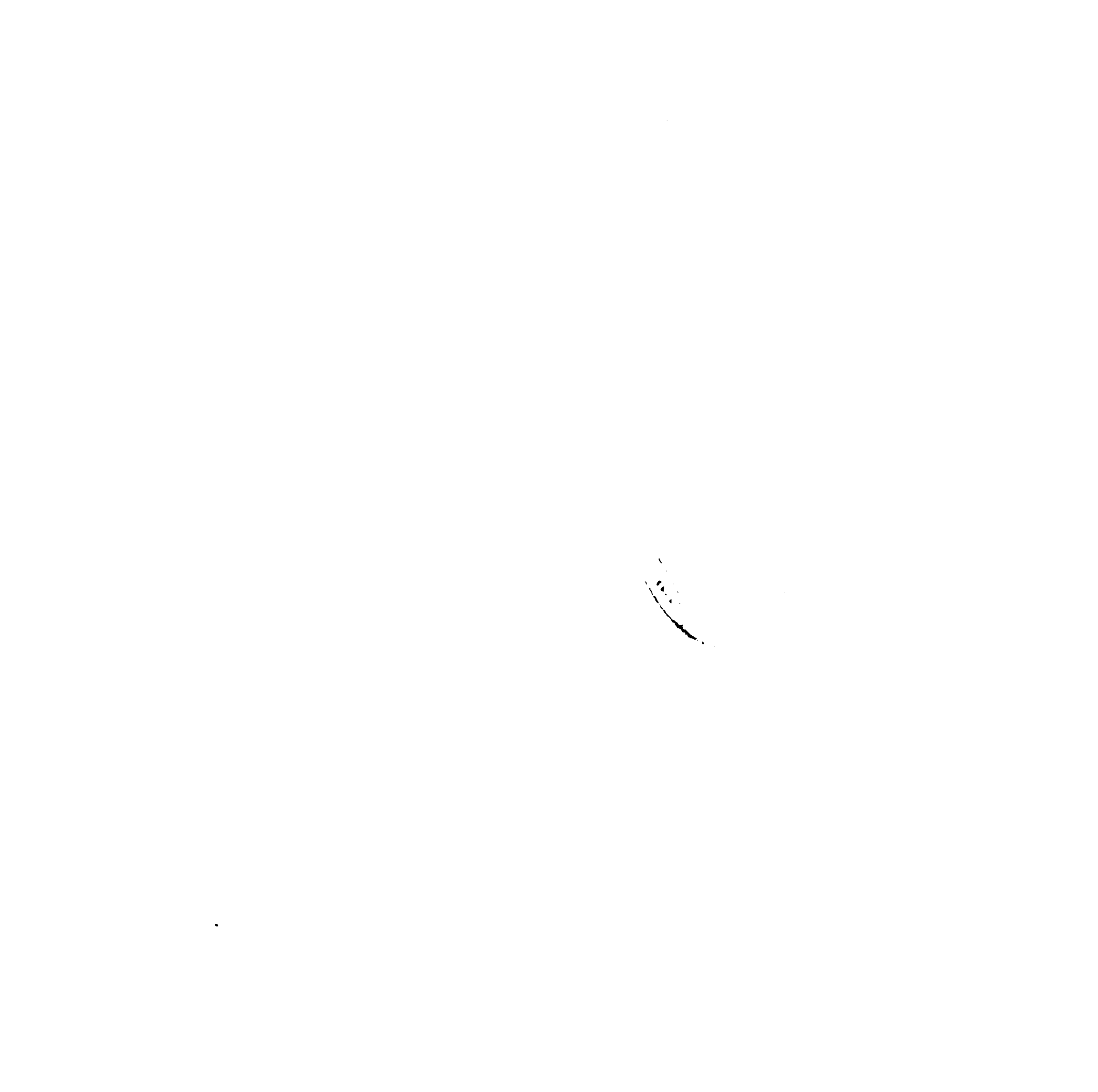


Fig. 7.

Nach M. Volmer, Phot. Umkehrungserscheinungen.





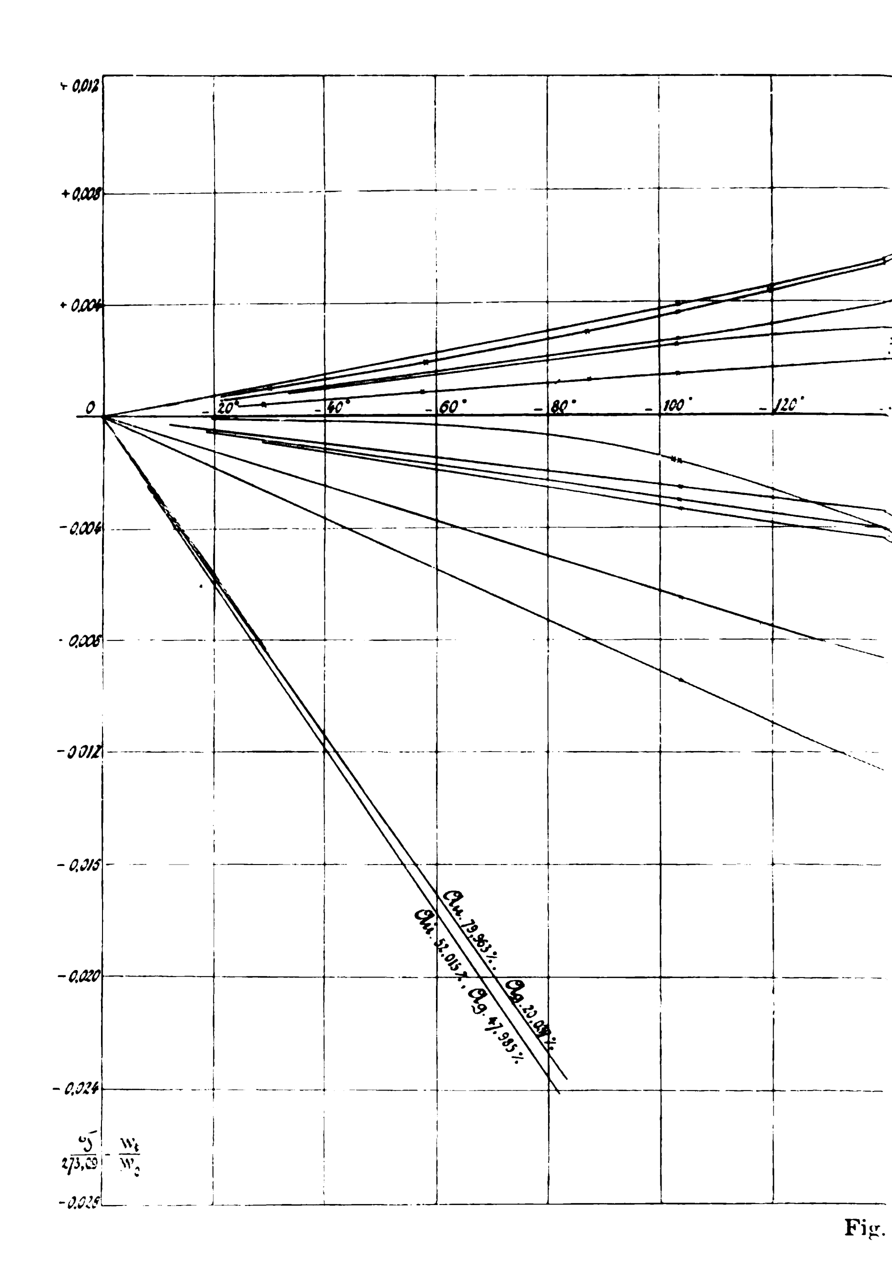
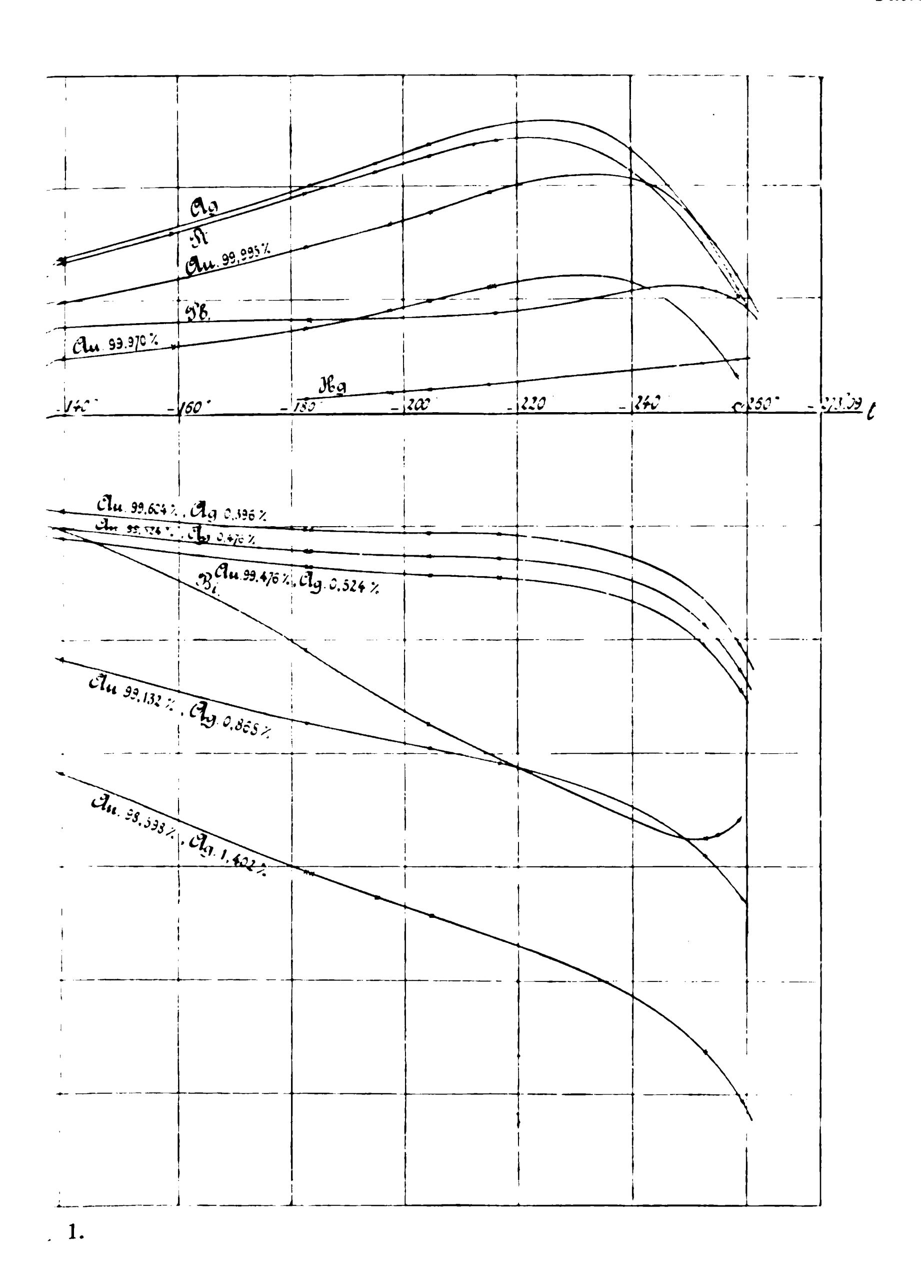


Fig.

J. Clay, Der galvanische Widerstand von Metallen und Legierungen bei tiefen Temperaturen.



1.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Jahrbu

8. Band

Über

Das
vorkomm
verständ
einer R
bestätigt
gemacht
Mlle G
Thorian
im Ver

Di
zeitig
fanden
gehalt
der G
Punkt
zeigte
Vor a
eine
den
wolle

erstr

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

8. Band. Jahr 1911. Heft 4.

Originalabhandlungen.

Über den Radiumgehalt von Uranerzen.

Von W. Marckwald und Al. S. Russell.

(Mit 2 Figuren.)

Das Mengenverhältnis, in dem Uran und Radium in Uranerzen vorkommt, sollte nach der Zerfallstheorie konstant sein. Diese selbstverständliche Folgerung aus der Theorie ist auch durch Untersuchung einer Reihe von Uranerzen durch Boltwood[1]) und Strutt[2]) längst bestätigt worden. Erst in den letzten Jahren wurden Beobachtungen gemacht, die zeigten, daß dieser Satz keine allgemeine Gültigkeit habe. Mlle Gleditsch[3]) bestimmte das Verhältnis von Radium zu Uran im Thorianit, Joachimsthaler Pechblende und Autunit und fand Werte, die im Verhältnis von 100 : 85 : 68 stehen.

Diese Beobachtung veranlaßte Soddy und Pirret[4]) und gleichzeitig auch uns[5]), dieser Frage näher zu treten. Übereinstimmend fanden wir, daß das Verhältnis, in dem der Radiumgehalt zum Urangehalt im Thorianit und der Joachimsthaler Pechblende steht, innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler gleich ist, konnten also in diesem Punkte die Beobachtung von Mlle Gleditsch nicht bestätigen, dagegen zeigte der Autunit vergleichsweise einen viel zu geringen Radiumgehalt. Vor allem, um die Ursache dieser Anomalität aufzufinden, haben wir eine größere Zahl von Uranerzen mannigfacher Art und Herkunft in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Über deren Ergebnisse wollen wir im folgenden berichten.

Zunächst seien die Mineralien, auf die sich unsere Untersuchung erstreckt hat, aufgeführt und kurz gekennzeichnet.

1) Phil. Mag. [6] **9**, 599. 1905.
2) Proc. Roy. Soc. London **76**, 88, 1905.
3) Comptes rend. **148**, 1451; **149**, 267, 1909.
4) Phil. Mag. [6] **20**, 345, 1910; **21**, 652, 1911.
5) Nature, 25. Aug. 1910; Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **44**, 771, 1911.

1. Amorphe Pechblende, Fundort: Joachimsthal, Uranoxyduloxyd.

2. Kristallisierte Pechblende, Fundort: Deutsch-Ostafrika, Uranoxyduloxyd.

3. Thorianit, Fundort: Java, Gemenge von Thoriumoxyd, Ceriterden und Uranoxyduloxyd.

4. Plumboniobit, Fundort: Deutsch-Ostafrika, Yttrium-Urano-Niobat mit sehr hohem Bleigehalt.

5. Autunit, Fundorte: teils unbekannt, teils Autun, teils Guarda in Portugal, Calcium-Uranyl-Phosphat.

6. Carnotit, Fundorte: Florida und Colorado, Kalium-Uranyl-Vanadat.

7. Rutherfordin, Fundort: Deutsch-Ostafrika, Uranylcarbonat.

Der Urangehalt der Erze wurde nach bekannten Methoden bestimmt und zwar in der Regel so, daß aus der sauren Lösung des Minerals erst das Blei durch Schwefelsäure, dann die Erden durch Flußsäure entfernt wurden. Das Filtrat wurde in Ammoncarbonatlösung einfließen gelassen und nach dem Abfiltrieren des Eisenniederschlages aus der angesäuerten Lösung das Uran durch Ammoniak oder Schwefelammonium gefällt und als Ur_3O_8 gewogen. In anderen Fällen wurde das Uran bequemer maßanalytisch durch Permanganat oder auch elektrolytisch nach Smith und Hollok[1]) bestimmt. Bei der Analyse des Autunits folgten wir der Methode von Fresenius und Hintz[2]), indem wir zunächst Uran nebst Spuren von Eisen als Ferrocyanat fällten und schließlich als Ur_3O_8 zur Wägung brachten. Der Carnotit wurde nach der Vorschrift von Friedel und Cumenge[3]) analysiert. Auf die schwierige Analyse des Plumboniobits konnten wir verzichten, weil uns von Herrn Dr. O. Hauser ein Stück des von ihm in Gemeinschaft mit Finkh dreimal analysierten Erzes[4]) freundlichst überlassen wurde.

Zur Bestimmung des relativen Radiumgehalts der Mineralien diente im wesentlichen die Struttsche Emanationsmethode, die wir für den vorliegenden Zweck passend ausgestalteten. In ein Rundkölbchen von etwa 50 ccm Inhalt (vgl. Fig. 1) wurden je nach dem Urangehalt des zu untersuchenden Erzes 20—200 mg davon eingeführt. In den Hals des Kölbchens wurde vermittelst eines Schliffes *C*, wie aus der Figur ersichtlich, ein mit Hahn versehenes Trichterrohr ein-

1) Journ. Americ. Chem. Soc. **23**, 607, 1901.
2) Zeitschr. f. analyt. Chem. **34**, 437, 1895.
3) Compt. rend. **128**, 532, 1899.
4) Vgl. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 2270, 1909.

gesetzt, durch das man Säure zur Lösung des Minerals einfließen ließ. Bei geöffnetem Hahn *B* wurde nun durch Erwärmen das Mineral in Lösung gebracht und die hierbei entwickelte Emanation durch Kochen und Durchblasen eines Luftstromes völlig verjagt. Sodann wurden die Hähne *A* und *B* verschlossen, damit sich nunmehr in gemessener Zeit in dem Kölbchen die dem in der Lösung vorhandenen Radium entsprechende Emanationsmenge ansammle. Diese wurde in der Regel

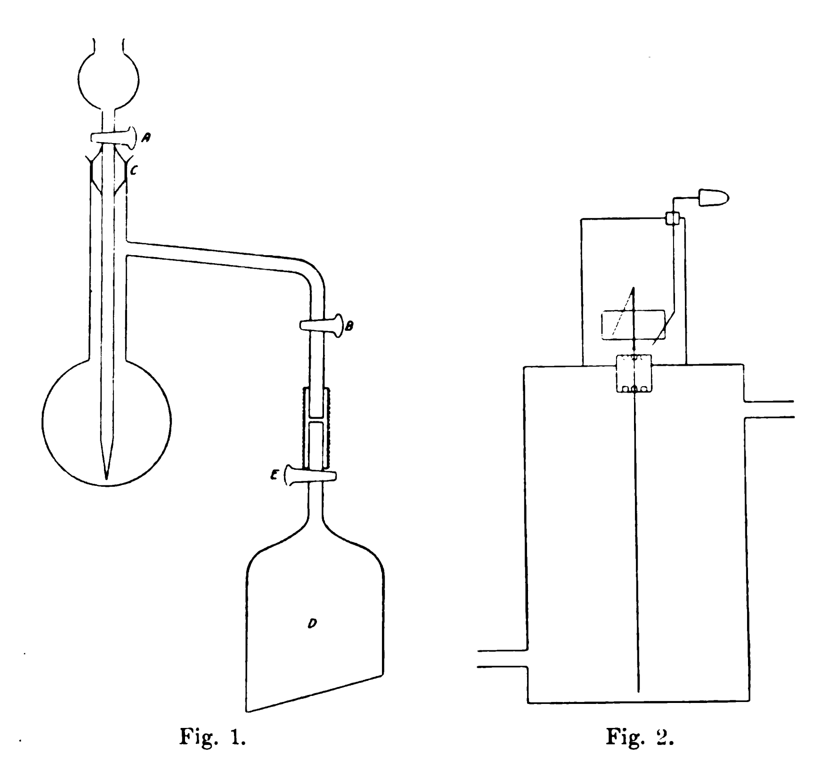


Fig. 1. Fig. 2.

nach 2—3 Tagen gemessen. Zu dem Zwecke wurde sie zunächst in einen kleinen Sammler übergeführt. Dieser bestand aus einem oben durch einen Hahn *E* verschließbaren, unten offenen Glaszylinder, der in eine Schale mit Wasser tauchte. Durch Ansaugen wurde er mit Wasser gefüllt und dann der Hahn *E* geschlossen. An den Sammler wurde, wie es aus der Figur ersichtlich ist, das seitliche Ansatzrohr des Kölbchens vermittels eines Gummischlauches angeschlossen. Nunmehr wurde bei geschlossenem Hahn *A* und geöffneten Hähnen *B* und *E*

die Emanation aus dem Kölbchen durch Erhitzen nach dem Sammler übergetrieben, bis schließlich der Hahn A geöffnet und so durch nachströmende Luft das Kölbchen gut ausgespült wurde.

Aus dem Sammler wurde das Gas alsbald in ein messingnes Ionisationsgefäß (Fig. 2) von etwa 1 l Inhalt übergeführt, das mit einem Goldblattelektroskop verbunden war, dessen Blattstellung an einer Skala durch ein Mikroskop abgelesen werden konnte[1]). Das Ionisationsgefäß war an den Ansatzröhren durch mit Quetschhähnen versehene Gummischläuche verschlossen. Zur Überführung der Emanation aus dem Sammler wurde das Ionisationsgefäß evakuiert, und dann durch das obere Ansatzrohr unter Einschaltung eines Chlorcalciumröhrchens zum Zwecke der Trocknung des Gases dieses aus dem Sammler vorsichtig übergesogen. Dabei wurde darauf geachtet, daß das Wasser im Sammler bis an das Ende des Ansatzrohres hochstieg. Hierauf wurde die Verbindung des Trockenröhrchens mit dem Sammler gelöst und ersteres durch die in den Ionisationsraum einströmende Luft gründlich nachgespült. Nach erfolgtem Ausgleich des Luftdruckes im Ionisationsraum mit der Atmosphäre wurde der Quetschhahn am oberen Ansatzrohr verschlossen.

Bevor wir auf die Ausführung der Messung des durch die Emanation bewirkten Abfalles des Elektroskops eingehen, müssen wir die im vorstehenden geschilderten Operationen noch in einigen Punkten erläutern. Gegen die Lösung der Uranerze in Salpetersäure zum Zwecke der Austreibung und Messung der Emanation hatte M[lle] Gleditsch mit Recht eingewandt, daß bei nicht völlig schwefelfreien Erzen sich unlösliches Radiumsulfat bilden und die Messung der Emanation dadurch illusorisch werden könne. Deswegen hatte sie bei ihren Untersuchungen ein ziemlich umständliches und viel Material erforderndes Verfahren angewandt. Wir haben nun einen recht einfachen Kunstgriff angewandt, um die aus einer etwaigen Sulfatbildung fließende Fehlerquelle zu beseitigen, indem wir konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel anwandten, der nach Bedarf einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure oder einige Salpeterkriställchen hinzugefügt wurden. Konzentrierte Schwefelsäure löst nämlich Bariumsulfat auf. Somit stand zu erwarten, daß sie auch Radiumsulfat lösen würde. Zur Austreibung der Emanation braucht man übrigens die Säure höchstens bis zum eben beginnenden Sieden zu erhitzen. Durch eine große Zahl

---

1) Für die ersten Messungen diente ein geeichtes Elster-Geitelsches Elektroskop.

von Versuchen haben wir uns überzeugt, daß die Resultate bei Anwendung von Schwefelsäure und Salpetersäure völlig übereinstimmen.

Als Absperrflüssigkeit für den Sammler bedienten wir uns des Wassers. Wir hatten anfänglich geglaubt, Quecksilber anwenden zu müssen, weil der Löslichkeitskoeffizient der Emanation für Wasser nicht unbeträchtlich ist, erzielten aber auch bei Anwendung von Wasser gute Resultate. Doch empfiehlt es sich, das Gas im Sammler nur kurze Zeit zu belassen.

Die Wirkung der Strahlung im Ionisationsraum muß theoretisch von dem dort herrschenden Gasdruck, also dem Atmosphärendruck, abhängig sein. Indessen fallen die durch die gewöhnlichen Schwankungen des Barometerstandes hervorgerufenen Differenzen gegenüber den sonstigen Versuchsfehlern nicht ins Gewicht, so daß auf ihre Berücksichtigung verzichtet wurde.

Nach Einführung der Emanation in den Ionisationsraum steigt bekanntlich die ionisierende Wirkung 4 Stunden an, bis sich die Emanation mit ihren schnellen Zerfallsprodukten ins Gleichgewicht gesetzt hat. Um exakte Resultate zu erhalten, mißt man den Sättigungsstrom daher erst nach Ablauf von 3—4 Stunden, in welcher Zeit er fast konstant bleibt. Der eigenartige Verlauf der Anstiegskurve bringt es aber mit sich, daß auch schon nach 10 Minuten eine gewisse Zeit über, die zur Messung ausreicht, genügende Konstanz eintritt. Man kann daher auch innerhalb dieser Frist messen. Um beliebig verfahren zu können und doch vergleichbare Resultate zu erhalten, war es nur nötig, das Verhältnis des Sättigungsstromes, der nach 10 Minuten und nach drei Stunden gemessen wird, ein für allemal für unseren Ionisationsraum, von dessen Form dieses Verhältnis offenbar allein abhängt, experimentell zu bestimmen. Wir fanden es gleich 100:138. Wir haben die Messung nach 10 Minuten indessen immer nur als Kontrollmessung betrachtet.

Auf die Umrechnung unserer Messungsresultate auf die entsprechende Radiumgewichtsmenge haben wir in Ermangelung eines zuverlässigen Standards verzichtet. Der Zweck unserer Untersuchung zielte ja lediglich auf die Feststellung des Verhältnisses von Uran zu Radium hin. Wir haben daher unseren Messungen dasjenige Mengenverhältnis, in welchem wir die beiden Elemente in der Joachimsthaler Pechblende vereint fanden, als Einheit zugrunde gelegt.

Einige Beispiele mögen die Art der Ausführung unserer Versuche und die Berechnungsweise erläutern.

I. 33,0 mg Joachimsthaler Pechblende wurden in Salpetersäuren

gelöst und die Emanation ausgetrieben. Nach 65 Stunden wurde die nachgebildete Emanation gemessen. Der Abfall im Elektroskop (nach Abzug des Eigenabfalles) betrug nach 10 Minuten 33,3 Skalenteile pro Minute, nach 3 Stunden 46,0 Skalenteile. Nun sind nach 65 Stunden 38,58 Proz. der Gleichgewichtsmenge an Emanation gebildet. Im Gleichgewicht würde sonach der Abfall, nach 3 Stunden gemessen, $\frac{46,0}{0,386}$ Skalenteile pro Minute betragen haben.

Nach der Analyse enthielt diese Pechblende 61,9 Proz. Uran. Demnach entsprechen 33,0 mg des Minerals 20,1 mg Uran. Der mit **1** mg Uran in dem Mineral vereinten Radiummenge entspricht also ein Abfall von $\frac{46,0}{0,386 \cdot 20,1} = \mathbf{5,93}$ Skalenteilen pro Minute.

Der Versuch wurde mit der gleichen Lösung nach 3 Tagen wiederholt. Dabei ergab sich der Endwert 5,90 Skalenteile pro Minute und mg Uran. Als Mittelwert aus beiden Beobachtungen wurde **5,92** in Rechnung gestellt.

II. 135,2 mg Autunit wurden in Salzsäure gelöst und die Emanation ausgetrieben. Die nach 50 Stunden gebildete Emanation gab nach 10 Minuten 53,6, nach 3 Stunden 74,5 Skalenteile Abfall pro Minute. Der Autunit enthielt 49,8 Proz. Uran. Daraus berechnet sich nach der im Beispiel I angedeuteten Methode, daß einem mg Uran ein Abfall von 3,54 Skalenteilen pro Minute entspricht.

Für Joachimsthaler Pechblende hat sich als Mittelwert aus einer Reihe von Beobachtungen ein Abfall von 5,87 Skalenteilen pro Minute und mg Uran ergeben. Nimmt man an, daß in diesem Erz sich Uran und Radium im radioaktiven Gleichgewicht befinden, so ergibt sich für den hier untersuchten Autunit, daß er nur $\frac{3,54}{5,87} = 0,603$ der Gleichgewichtsmenge an Radium enthielt.

Aus Gründen, die weiter unten erörtert werden sollen, schien es uns wünschenswert, auch den relativen Ioniumgehalt einiger Erze zu bestimmen. Keetman[1]) hat gezeigt, daß das Ionium aus den schwefelsauren Lösungen der Uranerze durch Flußsäure mit anderen Erden quantitativ gefällt wird. Wir haben uns überzeugt, daß diese Fällung auch aus salzsaurer oder salpetersaurer Lösung mit gleichem Erfolg vorgenommen werden kann. Da es sich uns darum handelte, Autunit mit Pechblende zu vergleichen, ersteres Mineral aber Calcium enthält,

1) Dieses Jahrbuch 6, 265, 1909.

das teilweise durch Flußsäure gefällt wird, so setzten wir der Lösung der Pechblende eine entsprechende Menge Calciumchlorid hinzu, in jedem Falle aber wurden einige Milligramm Cernitrat der Lösung zugesetzt. Aus der Lösung einer gewogenen Erzmenge wurde nun durch Flußsäure das Ionium zusammen mit Calcium, Cer und etwa vorhandenen anderen Erden als Fluorid gefällt. Dabei konnte an radioaktiven Stoffen auch Uran X und Radioaktinium, eventuell auch etwas Aktinium mitfallen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filter verbrannt, der Rückstand mit Kaliumbisulfat geschmolzen und die Schmelze in heißem Wasser gelöst. Aus der Lösung wurden durch Ammoniak die Erden gefällt, während das Calcium in Lösung blieb. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren wiederholentlich vom Filter herunter in Salzsäure gelöst und von neuem durch Ammoniak gefällt. Nach dieser Behandlung ist er, wie Versuche zeigten, sicher frei von Radium. Denn es ließ sich auch bei Anwendung größerer Mengen solches durch die Emanation nicht nachweisen.

Um die Aktivität der Fällung zu bestimmen, wurde sie in Salzsäure gelöst, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein gemessener Anteil davon auf einem Porzellantiegeldeckel eingedampft und geglüht. Man erhält so einen äußerst dünnen Überzug, welcher eine quantitative Messung der α-Strahlen gestattet. Daß das der Fall war, wurde dadurch bewiesen, daß die Strahlung sich mit einer Fehlergrenze von 4 Proz. proportional der angewandten Menge erwies. Zwei mit gleichen Lösungsmengen hergestellte Films wichen bei der Messung in demselben Ionisationsraum nur um 2 Proz. voneinander ab.

Bei längerer Aufbewahrung blieb die Aktivität eines solchen Films konstant. Daraus ist zu schließen, daß ein etwaiger Gehalt an Radioaktinium jedenfalls zu gering ist, um sich merklich geltend zu machen. Der Gehalt an Uran X hat deswegen keine Bedeutung für das Meßresultat, weil dessen β-Strahlung gegenüber der α-Strahlung des Ioniums in ihrer Wirkung zu vernachlässigen ist.

Die Versuchsfehler dieser Meßmethode sind wegen der Umständlichkeit der Operationen natürlich recht beträchtlich. Die Berechnung erfolgte stets so, daß der pro Minute beobachtete Abfall in Skalenteilen des Elektroskops auf denjenigen Wert umgerechnet wurde, der sich für die mit einem Milligramm Uran im Erz vereinigte Ioniummenge ergeben haben würde. Bei den mannigfach variierten Versuchen wichen die Ergebnisse bei demselben Mineral bis zu 10 Proz. voneinander ab.

Im folgenden stellen wir zunächst die Ergebnisse unserer Untersuchung zusammen. Dazu ist zu bemerken, daß die Uranbestimmungen in den Erzen in der Regel vielfach wiederholt, auch nach verschiedenen Methoden ausgeführt wurden. Wir begnügen uns mit der Mitteilung des Mittelwertes, weil die Einzelbestimmungen untereinander niemals mehr als um einige Zehntel Prozente abwichen. Dagegen haben wir alle von uns überhaupt vorgenommenen Radiumbestimmungen verzeichnet, um dadurch einen Überblick über die möglichen Fehler unserer Methoden zu geben. Wir beschreiben die mit der Joachimsthaler Pechblende angestellten Versuche etwas ausführlicher, um zu zeigen, daß die Emanationsmessungen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler übereinstimmen, gleichgültig, ob die Emanation aus einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure oder in verdünnter Salpetersäure ausgetrieben wurde. Bei der Untersuchung der übrigen Mineralien begnügen wir uns mit einer schematischen Zusammenstellung.

Die Ioniumbestimmungen sind nur insoweit im einzelnen verzeichnet, als sie aus besonders hergestellten Lösungen vorgenommen wurden. Denn nur dann treten die Abweichungen hervor. Wenn man aus ein und derselben Ioniumlösung die oben beschriebenen Films zur Messung herrichtet und nur etwa das Quantum variiert, so sind die Abweichungen der Beobachtungen untereinander gering. Aus solchen Beobachtungen wurde dann ein Mittelwert aufgeführt.

Da im Verlaufe der langwierigen Versuche die Elektroskope mehrfach wechselten, so mußte die Eichung der Apparatur für die Radiumbestimmung mittelst Joachimsthaler Pechblende dreimal vorgenommen werden. Diese Werte werden im folgenden als Eichungskonstanten I, II und III unterschieden. Die Ioniumbestimmungen erfolgten stets mit der gleichen Apparatur.

Zusammenstellung der Versuche.

I. Die Joachimsthaler Pechblende enthielt 61,9 Proz. Uran. Die Radiumbestimmungen wurden anfangs mit Hilfe des Elster-Geitelschen Elektroskops vorgenommen. Hier betrug der durch die Emanation, die 100 mg Uran entsprach, bewirkte Voltabfall pro Minute

a) aus der Lösung in Schwefelsäure 202, 204 Volt
b) „ „ „ „ Salpetersäure 200, 204, 202 Volt
Mittel: **202,5** Volt (Eichungskonstante I).

Im Elektroskop mit willkürlicher Skala betrug der Abfall in Skalenteilen pro Minute und 1 mg Uran

a) aus der Lösung in Schwefelsäure 5,86 Skalenteile
b) „ „ „ „ Salpetersäure 5,83, 5,92, 5,87 Skalenteile
Mittel: **5,87** Skalenteile (Eichungskonstante II).

Nach mehreren Monaten mußte die Eichung dieses Elektroskops wegen einer kleinen Änderung wiederholt werden. Wir fanden nun aus der Lösung in Schwefelsäure 6,16, 6,18, 6,20 Skalenteile
Mittel: **6,18** Skalenteile (Eichungskonstante III).

Am gleichen Elektroskop gab pro Minute und 1 mg Uran das Ionium bei Fällung der Fluoride

a) aus schwefelsaurer Lösung 1,07 Skalenteile
b) aus salzsaurer Lösung 1,15 „
Mittel: **1,11** Skalenteile (Eichungskonstante).

II. Kristallisierte Pechblende aus Deutsch-Ostafrika. Drei verschiedene, gute Kristalle wurden untersucht.

1. Ur = 71,4 Proz. Die 100 mg Uran entsprechende Emanation verursachte pro Minute einen Abfall:

a) aus der Lösung in Schwefelsäure von 204, 208, 206 Volt
b) „ „ „ „ Salpetersäure „ 202, 206, 202 „

$$\text{Relativer Radiumgehalt} = \frac{\text{Mittelwert}}{\text{Eichungskonstante I}} = \frac{205}{202,5} = 1,018.$$

2. Ur = 69,0 Proz. Die 1 mg Uran entsprechende Emanation verursachte pro Minute einen Abfall von

6,64, 6,66, 6,68 Skalenteilen

$$\text{Relativer Radiumgehalt} = \frac{\text{Mittelwert}}{\text{Eichungskonstante III}} = \frac{6,66}{6,18} = 1,077$$ [1].

Das Ionium gab pro mg Uran und Minute einen Abfall von

1,18, 1,08, 1,10, 1,05 Skalenteilen.

$$\text{Relativer Ioniumgehalt} = \frac{\text{Mittel}}{\text{Eichungskonstante}} = \frac{1,10}{1,11} = 0,99.$$

3. Ur = 73,9 Proz. Die 1 mg Uran entsprechende Emanation verursachte pro Minute einen Abfall von

6,11, 6,14, 6,18 Skalenteilen

---

1) Das Verhältnis von Radium: Uran war also in dieser Probe anomal groß. Es überstieg dasjenige, wie es in der Joachimsthaler Pechblende gefunden wurde, um 8 Proz. Die Fehler in der Bestimmung können so groß nicht sein, aber auch eine Abweichung im Mischungsverhältnis der beiden Elemente im Erz möchten wir auf Grund dieser Messungen nicht annehmen. Wir sind vielmehr geneigt zu vermuten, daß diese Erzprobe in unserem leider durch Radiumstaub verseuchten Laboratorium zufällig verunreinigt worden ist.

$$\text{Relativer Radiumgehalt} = \frac{\text{Mittel}}{\text{Eichungskonstante III}} = \frac{6{,}14}{6{,}18} = 0{,}994.$$

III. **Thorianit** aus Java. Ur = 11,15 Proz. Bestimmung des relativen Radiumgehalts:

a) aus schwefelsaurer Lösung 196 Volt
b) aus salzsaurer Lösung 201, 202 Volt

$$\frac{\text{Mittel}}{\text{Eichungskonstante I}} = \frac{200}{202{,}5} = 0{,}987.$$

IV. **Plumboniobit** aus Deutsch-Ostafrika. Ur = 12,05 Proz. Bestimmung des relativen Radiumgehalts:

5,93, 5,98 Skalenteile

$$\frac{\text{Mittel}}{\text{Eichungskonstante III}} = \frac{5{,}96}{6{,}16} = 0{,}967.$$

V. **Autunit** aus **Autun**. Sehr schöne, reine Kristalle. Ur = 46,1 Proz. Bestimmung des relativen Radiumgehalts:

a) in schwefelsaurer Lösung 56,7 Volt
b) in salzsaurer Lösung 54,9, 55,5 Volt

$$\frac{\text{Mittel}}{\text{Eichungskonstante I}} = \frac{55{,}7}{202{,}5} = 0{,}275.$$

VI. **Autunit** aus **Guarda** (Portugal). 5 Proben wurden untersucht.

1. Sehr unreine Probe. Ein Stück von etwa 10 Gramm wurde mit der gesamten Gangart gepulvert. Ur = 17,8 Proz. Bestimmung des relativen Radiumgehalts:

2,43, 2,47 Skalenteile

$$\frac{\text{Mittel}}{\text{Eichungskonstante II}} = \frac{2{,}45}{5{,}87} = 0{,}417.$$

Relativer Ioniumgehalt: 1,02 Skalenteile (Eichungskonstante 1,11). $\frac{1{,}02}{1{,}11} = 0{,}92.$

2. Diese und die folgenden Proben wurden mechanisch möglichst von der anhaftenden Gangart befreit. Ur = 39,6 Proz. Bestimmung des relativen Radiumgehalts:

1,22, 1,19 Skalenteile

$$\frac{\text{Mittel}}{\text{Eichungskonstante II}} = \frac{1{,}21}{5{,}87} = 0{,}206.$$

$$\text{Relativer Ioniumgehalt (0,91 Skalenteile)} = \frac{0{,}91}{1{,}11} = 0{,}82.$$

3. Ur = 43,7 Proz. Relativer Radiumgehalt (3,99 Skalenteile) $= \frac{3{,}99}{5{,}87} = 0{,}680.$

Relativer Ioniumgehalt (0,97 Skalenteile) $= \frac{0,97}{1,11} = 0,875$.

4. Ur = 34,2 Proz. Relativer Radiumgehalt (1,46 Skalenteile) $= \frac{1,46}{5,87} = 0,249$.

Relativer Ioniumgehalt: 0,87 bezw. 0,80 Skalenteile.

$$\frac{\text{Mittel}}{\text{Eichungskonstante}} = \frac{0,835}{1,11} = 0,75.$$

5. Ur = 41,2 Proz. Relativer Radiumgehalt (2,27 Skalenteile) $= \frac{2,27}{5,87} = 0,386$.

Relativer Ioniumgehalt (0,84 Skalenteile) $= \frac{0,84}{1,11} = 0,76$.

VII. **Autunit unbekannter Herkunft.** Schöne, reine Kristalle. Ur = 49,8 Proz. Relativer Radiumgehalt: 3,58 bezw. 3,54 Skalenteile.

$$\frac{\text{Mittel}}{\text{Eichungskonstante II}} = \frac{3,56}{5,87} = 0,606.$$

Relativer Ioniumgehalt: 1,00 bezw. 0,96 Skalenteile.

$$\frac{\text{Mittel}}{\text{Eichungskonstante}} = \frac{0,98}{1,11} = 0,88.$$

VIII. **Carnotit aus Colorado.** Sehr unreine Probe mit viel Gangart. Das ganze Stück im Gewichte von 10 g wurde gepulvert. Ur = 10,7 Proz. Bestimmung des relativen Radiumgehalts:

a) in schwefelsaurer Lösung 5,38 Skalenteile
b) in salpetersaurer „ 5,38 „

$$\frac{\text{Mittel}}{\text{Eichungskonstante II}} = \frac{5,38}{5,87} = 0,916.$$

IX. **Carnotit aus Florida.** Ein großes Stück des bröckeligen Gesteins wurde gespalten und aus zwei Spaltstücken Proben genommen, indem das auf der Gangart aufsitzende Mineral in möglichst reinen Stückchen isoliert wurde. Die aus den beiden Spaltstücken gewonnenen Mineralproben wurden getrennt untersucht.

1. Ur = 39,85 Proz. Bestimmung des relativen Radiumgehalts:

a) in schwefelsaurer Lösung 4,25 Skalenteile
b) in salzsaurer Lösung 4,14 Skalenteile

$$\frac{\text{Mittel}}{\text{Eichungskonstante II}} = \frac{4,20}{5,87} = 0,715.$$

2. Ur = 40,0 Proz. Relativer Radiumgehalt (5.81 Skalenteile) $= \frac{5,81}{5,87} = 0,990$.

X. **Rutherfordin aus Deutsch-Ostafrika.** Der Rutherfordin ist ein Verwitterungsprodukt der oben angeführten, kristallisierten Pechblende. Er ist daraus unter Pseudomorphose entstanden und sitzt als mehr oder minder dicke Kruste dem Muttergestein auf. Zur Untersuchung wurden von drei guten Kristallen die an der Oberfläche sitzenden Schichten des Rutherfordins abgeschabt und getrennt untersucht.

1. Ur = 65,0 Proz. Relative Radiumbestimmung:

5,08 bezw. 5,11 Skalenteile.

$$\frac{\text{Mittel}}{\text{Eichungskonstante II}} = \frac{5,10}{5,87} = 0,868.$$

2. Ur = 67,5 Proz. Relativer Radiumgehalt (4,90 Skalenteile) $= \frac{4,90}{5,87} = 0,835.$

3.[1]) Ur = 63,1 Proz. Relative Radiumbestimmung:

3,87 bezw. 3,91 Skalenteile.

$$\frac{\text{Mittel}}{\text{Eichungskonstante II}} = \frac{3,89}{5,87} = 0,663.$$

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt, wobei der relative Radium- bezw. Ioniumgehalt der Joachimsthaler Pechblende = 100 gesetzt wurde.

Name des Minerals	Fundort	Relativer Radiumgehalt	Relativer Ioniumgehalt
Pechblende	Joachimsthal	100	100
Pechblende 1.	Afrika	101,8	—
Pechblende 2.	"	107,7	99
Pechblende 3.	"	99,4	—
Thorianit	Java	98,7	—
Plumboniobit	Afrika	96,7	—
Autunit	Autun	27,5	—
Autunit 1.	Guarda	41,7	92
Autunit 2.	"	20,6	82
Autunit 3.	"	68,0	87,5
Autunit 4.	"	24,9	75
Autunit 5.	"	38,6	76
Autunit	?	60,6	88
Carnotit	Colorado	91,6	—
Carnotit 1.	Florida	71,5	—
Carnotit 2.	"	99,0	—
Rutherfordin 1.	Afrika	86,8	—
Rutherfordin 2.	"	83,5	—
Rutherfordin 3.	"	66,3	—

1) Diese Probe enthielt außerordentlich viel Blei.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß diejenigen Uranerze, die primäre Ablagerungen darstellen, wie die Pechblenden, Thorianit und Plumboniobit, entsprechend der Theorie vom radioaktiven Atomzerfall Uran und Radium innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler in konstantem Mengenverhältnis enthalten, wenn wir von dem Falle der ostafrikanischen Pechblende 2 absehen, der nur der Vollständigkeit halber aufgenommen und oben genügend erklärt ist. Hingegen ist das Verhältnis Ra : Ur in den durch sekundäre Prozesse aus den primären Erzen entstandenen Mineralien fast durchweg niedriger und selbst bei Mineralien von demselben Fundorte in weiten Grenzen schwankend.

Die nächstliegende Hypothese, diese Tatsache dadurch zu erklären, daß die Ablagerungen zu jung seien, so daß sich das radioaktive Gleichgewicht von Uran und Radium noch nicht eingestellt habe, wird durch unsere Untersuchung über den Ioniumgehalt der Autunite widerlegt. Denn diese zeigt, daß das Verhältnis Io : Ur zwar durchweg etwas niedriger ist, wie in der Pechblende, aber viel höher als das relative Verhältnis von Ra : Ur, während wegen der Langlebigkeit des Ioniums das Verhältnis Io : Ra jedenfalls konstant sein sollte.

Es bleibt daher wohl nur eine einzige Annahme übrig, um die Ergebnisse unserer Untersuchung zu erklären. Die sekundären Mineralien haben ein viel lockeres Gefüge als die primären und stellen sich ihrer chemischen Zusammensetzung nach als Salze dar. Wir nehmen an, daß aus diesen Mineralien das Radium in Form des Salzes durch Wasser mehr oder minder ausgelaugt worden ist. Diese Hypothese erklärt genügend, weshalb der Radiumgehalt eines Minerals an einem und demselben Fundort starken Schwankungen unterliegen kann. Die Versuche unter Nr. IX zeigen, daß solche Schwankungen sogar an einem und demselben Stücke festzustellen sind.

Eine besonders starke Stütze findet unsere Hypothese durch die Untersuchung des Rutherfordins. Dieses Mineral ist, wie W. Marckwald[1]) gezeigt hat, aus der ostafrikanischen Pechblende unter Pseudomorphose entstanden. Die Umwandlung hat sich häufig auf den äußeren Umfang beschränkt; beim Zerschlagen der Stücke findet man stets einen mehr oder minder großen Kern von Pechblende. Dieser ist in seiner Zusammensetzung recht konstant. Er enthält 86—88 Proz.

1) Zentralbl. f. Mineral. 1906, S. 761. Thiel-Festschrift S. 423, 1909.

Uranoxyd und 7 Proz. Blei. Den Rest von 6 Proz. bilden verschiedene Verunreinigungen. Man sollte nun im Rutherfordin einen ähnlichen Bleigehalt erwarten. Dieser ist aber in der Regel viel geringer, wie im Pechblendekern, und beträgt im allgemeinen nicht viel mehr als 1 Proz. Andrerseits wurde auch ein Stück gefunden, dessen Bleigehalt 16,5 Proz. betrug, obwohl der Pechblendekern auch dieses Stückes die normale Zusammensetzung zeigte. Schon diese älteren Untersuchungen wiesen also darauf hin, daß die Pseudomorphose der kristallisierten Pechblende, die sich unter den Einflüssen der Atmosphäre vollzieht, von komplizierten Auslaugprozessen begleitet sein muß. Daß davon auch der Radiumgehalt des Erzes berührt wird, zeigen unsere Versuche unter Nr. X. Denn auch in diesem Mineral, dessen Pechblendekern, wie sich aus γ-Strahlenmessungen ergibt, den völlig normalen Radiumgehalt zeigt, ist das relative Verhältnis Ra : Ur schwankend und erheblich zu niedrig gefunden worden.

Unsere Untersuchung war bereits abgeschlossen, als eine Veröffentlichung von Mlle Gleditsch[1]) über den gleichen Gegenstand erschien. Deren Ergebnisse stehen mit den unsrigen und den oben zitierten von Soddy und Pirret, sowie mit allen älteren Beobachtungen insofern in Widerspruch, als die Verfasserin auch in den Pechblenden und ähnlichen Erzen das relative Verhältnis von Ra : Ur beträchtlich schwankend findet, wenn die Schwankungen auch von anderer Größenordnung sind, wie die von uns bei den Autuniten beobachteten. Im Gegensatz zu unseren Beobachtungen wären diejenigen von Mlle Gleditsch mit der Lehre vom radioaktiven Atomzerfall nicht ohne recht unwahrscheinliche Hypothesen zu vereinbaren, falls sie durch weitere Untersuchung ihre Bestätigung finden sollten.

1) Le Radium 8, 256, 1911.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität zu Berlin.

(Eingegangen 22. November 1911.)

Die Spektren der fluoreszierenden Röntgenstrahlungen.

Von **Charles G. Barkla** [1]).

(Mit 5 Figuren.)

Wenn ich auch in einer Anzahl Veröffentlichungen die Eigenschaften der seitens verschiedener Substanzen während der Exposition gegen Röntgenstrahlen ausgesandten fluoreszierenden Röntgenstrahlungen behandelt habe [2]), so sind doch diese Berichte weder vollständig, noch zusammenhängend gewesen. Der Zweck der vorliegenden Veröffentlichung ist, den Gegenstand auf seinem gegenwärtigen Stande darzulegen, ohne auf experimentelle Einzelheiten einzugehen. Das erscheint fast als eine Notwendigkeit, wenn man den Weg für fernere Untersuchung vorzeichnen und zeigen will, wie in Wahrheit einfach ist, was auf den ersten Blick als sehr verwickeltes Phänomen erscheint.

Wenn Stoffe der Röntgenstrahlung ausgesetzt werden, so senden sie Röntgenstrahlen von zwei verschiedenen Typen aus. Die eine dieser Strahlungen, die der primären an Durchdringungsvermögen und in den allgemeinen Eigenschaften gleicht, ist als zerstreute Strahlung bezeichnet worden, da sie dem von kleinen Teilchen zerstreuten Licht analog ist. Die andere Strahlung, eine vollkommen transformierte Röntgenstrahlung, ist als charakteristische sekundäre Röntgenstrahlung, als homogene sekundäre Röntgenstrahlung und neuerdings wegen ihrer Ähnlichkeit mit Fluoreszenzlicht als fluoreszierende Röntgenstrahlung bezeichnet worden.

Die zerstreute Strahlung ist von mir ausführlich behandelt worden [3]), aber ich muß hier ihre charakteristischen Eigenschaften anführen, um sie von der fluoreszierenden Strahlung zu unterscheiden. Die Beobachtung der Strahlung von diesem Typus ist deshalb möglich gewesen, weil die leichtesten Elemente — vom Wasserstoff bis zum Schwefel —

---

1) Die Kosten dieser Untersuchungen sind zum Teil durch eine Regierungsbeihilfe durch Vermittelung der Royal Society gedeckt worden.

2) Barkla, Phil. Mag., Juni 1906, Febr. 1908, Okt. 1910; Proc. Cambr. Phil. Soc., Mai 1909; dieses Jahrb. **5**, 246—324, 1908; Barkla and Sadler, Phil. Mag., Sept. 1907, Okt. 1908, Mai 1909; Barkla and Ayres, Phil. Mag., Febr. 1911.

3) Phil. Mag., Juni 1903, Mai 1904, Febr. 1908, Febr. 1911; Phil. Trans. (A) **204**, 467—479, 1905; Proc. Roy. Soc. (A) **77**, 247—255, 1906.

wenn sie einem Röntgenstrahlenbündel von gewöhnlichem Durchdringungsvermögen ausgesetzt werden, eine Röntgenstrahlung aussenden, die in einer Entfernung von mehreren Zentimetern in Luft fast ganz, wenn nicht ganz und gar, eine zerstreute Strahlung ist. Wenn diese Elemente unter solchen Verhältnissen fluoreszierende Röntgenstrahlungen aussenden, so werden diese entweder in einer sehr dünnen Luftschicht absorbiert und erreichen das Elektroskop nicht, oder sie sind so durchdringungskräftig, daß sie im Elektroskop keine wahrnehmbare Ionisation hervorbringen. Das erstere erscheint wahrscheinlich, das letztere höchstunwahrscheinlich, wie wir in der Folge sehen werden.

Die zerstreute Strahlung ist in ihren meisten Eigenschaften von der sie erzeugenden Primärstrahlung nicht zu unterscheiden. Sie hat dasselbe Durchdringungsvermögen wie die Primärstrahlung. Wenn man geringe Verschiedenheiten beobachtet hat, so sind diese Verschiedenheiten am ausgeprägtesten in den Fällen, wo die Versuchsbedingungen derartig sind, daß sie eine Menge fluoreszierender Strahlung hineinbringen, das heißt, wenn stärker durchdringungsfähige Primärstrahlen verwandt werden. Bei Versuchen mit nur mäßig durchdringungskräftigen Strahlen, sind das primäre und das sekundäre Strahlenbündel hinsichtlich ihres Durchdringungsvermögens nicht zu unterscheiden. Es muß noch bewiesen werden, daß eine sekundäre Röntgenstrahlung, die nicht etwas fluoreszierende Röntgenstrahlung enthält, sich an Durchdringungsvermögen von der sie erzeugenden Primärstrahlung unterscheidet.

Da das gewöhnliche Primärstrahlenbündel äußerst heterogen ist wie die aufeinanderfolgenden Absorptionen durch ähnliche Platten beliebigen Materials lehren, so ist die Ähnlichkeit im Charakter der zerstreuten Strahlung ein Beweis für die Gleichheit der Zerstreuung der verschiedenen Bestandteile, das heißt, die einzelnen Bestandteile erscheinen in dem sekundären Strahlenbündel in demselben Verhältnis wie im primären. Man sieht auch aus einem direkten Versuch, daß Röntgenstrahlen, die sich hinsichtlich ihres Durchdringungsvermögens beträchtlich unterscheiden, beim Durchgang durch eine gegebene Menge Materie in demselben Maße zerstreut werden. Eine Grenze für dieses Gesetz ist nicht gefunden worden, obschon der Bereich des Durchdringungsvermögens beträchtlich ausgedehnt werden kann.

Die zerstreute Strahlung, die in einer zur Fortpflanzungsrichtung des ursprünglichen Primärstrahles senkrechten Richtung fortschreitet, ist sehr vollständig polarisiert, und zwar in derselben Weise wie von kleinen Teilchen zerstreutes Licht.

Die zerstreute Strahlung ist nicht nach allen Richtungen rings um den Primärstrahl gleich intensiv, sondern sie zeigt eine geringe Polarität des Primärstrahles, wie sie nach der elektromagnetischen Theorie für die Erzeugung von Röntgenstrahlen zu erwarten ist.

Ich habe gefunden, daß die Polarisation mit Zunahme des Durchdringungsvermögens der aus der Röntgenröhre kommenden Strahlung abnimmt, während bei einem gegebenen Zustande der Röhre der durchdringungskräftigere Teil des primären Strahlenbündels eine stärkere Polarisation aufwies als der stärker absorbierbare Teil.

Diese Ergebnisse lassen sich auf Grund einer Betrachtung über den Ursprung der primären und sekundären Strahlen in der Antikathode einer Röntgenröhre erklären. Es sind jedoch noch nicht genügend Versuche gemacht worden, um eine Aussage darüber zu gestatten, ob diese Ergebnisse vollkommen allgemeingültig sind oder nicht.

Die Verteilung der zerstreuten Strahlung in einer Ebene, welche die Fortpflanzungsrichtung des Primärstrahlenbündels enthält, stimmt innerhalb weiter Grenzen merkwürdig gut mit der theoretischen Verteilung überein. Die Intensität I_ϑ in einer beliebigen Richtung, die mit der Fortpflanzungsrichtung des Primärstrahles den Winkel ϑ bildet, ist gegeben durch die Gleichung

$$I_\vartheta = I_{\frac{\pi}{2}} (1 + \cos^2 \vartheta).$$

Es besteht jedoch eine große Unstimmigkeit zwischen den theoretischen und den experimentell gefundenen Werten, wenn ϑ kleiner ist als 30^0. Aus der Genauigkeit der Übereinstimmung für alle übrigen Werte von ϑ kann man schließen, daß diese Unstimmigkeit auf irgendwelchen besonderen Bedingungen in Richtungen nahe der Fortpflanzungsrichtung des Primärstrahles beruht. Es ist im gegenwärtigen Stadium nicht nötig, verschiedene zur Erklärung des experimentellen Ergebnisses aufgestellte Hypothesen zu betrachten.

Der gesamte Bruchteil der Energie der Primärstrahlung, der zerstreut wird, hängt sowohl von der Durchdringungsfähigkeit der Primärstrahlung als auch von der besonderen Substanz ab, durch die der Primärstrahl hindurchgeht. Die Elemente von Wasserstoff bis Schwefel zerstreuen Masse für Masse denselben Betrag. Das heißt, wenn ein gegebener Strahl etwa durch Schwefel und Sauerstoff hindurchgeht, so ist die Zerstreuung für jedes Atom Schwefel doppelt so groß wie für jedes Atom Sauerstoff. An schwereren Elementen scheint die Zerstreuung, auf die Masseneinheit bezogen, größer zu sein als an leichten Elementen. Bei Kupfer blieb beispielsweise nach Absorption der fluore-

szierenden Strahlung doppelt so viel Strahlung, vermutlich zerstreute, übrig als bei einer gleichen Masse der leichteren Elemente. Bei Silber war ebenfalls eine Strahlung, die praktisch vollständige Polarisationswirkungen aufwies, mithin eine zerstreute Strahlung, vorhanden, deren Intensität von der sechsfachen Größenordnung jener der von den leichteren Elementen herrührenden Strahlung war. Diese Ergebnisse können nur als Angaben über die Größenordnung der relativen Intensitäten gelten. Weitere Untersuchungen an anderen Elementen bei Exposition gegen verschiedenartige Primärstrahlen sind noch erforderlich.

Die fluoreszierenden Röntgenstrahlungen, die von Elementen ausgesandt werden, welche einem gewöhnlichen Röntgenstrahlenbündel ausgesetzt sind, sind in früheren Arbeiten von mir und Herrn Dr. Sadler als homogene sekundäre Röntgenstrahlen oder als charakteristische sekundäre Röntgenstrahlen beschrieben worden. Der Ausdruck „fluoreszierende Strahlung" scheint jedoch vor jedem der beiden anderen den Vorzug zu verdienen. Eine Strahlung dieser Art kann man sehr leicht an Elementen von höherem Atomgewicht als Schwefel beobachten, wenn das Beobachtungselektroskop sich in einer Entfernung von mehreren Zentimetern von der den Primärstrahlen ausgesetzten Substanz befindet. In den meisten Fällen ist, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, die ionisierende Wirkung dieser von irgendeinem bestimmten Element ausgehenden Strahlungen sehr viel größer als die der zerstreuten Röntgenstrahlen, ja sie verwischt die Wirkung der letzteren vollständig. Die zerstreute Strahlung läßt sich aber, wie wir weiter unten sehen werden, durch Verwendung eines Primärstrahlenbündels isolieren, das nicht imstande ist, diese fluoreszierenden Röntgenstrahlen zu erregen.

Die Strahlung, die ein in mehreren Zentimetern Abstand von dem strahlenden Element aufgestelltes Elektroskop erreicht, ist in vielen Fällen eine fast vollkommen homogene. Es ist wichtig zu betonen, daß trotz sehr sorgfältiger, direkter wie indirekter, Versuche zur Prüfung dieses Punktes keine Zeichen für die geringste Abweichung von der Homogenität der fluoreszierenden Strahlungen vorliegen. Es liegen nicht nur keine Anzeichen für einen Mangel an Homogenität vor, sondern sogar schlagende Beweise für eine Homogenität. Eine vollkommene Homogenität ist natürlich bei diesen Strahlungen ebensowenig zu erwarten wie etwa beim Licht; aber für alle praktischen Zwecke können wir die Strahlung als genau homogen ansehen. Die Gründe dafür, die Strahlung als homogen anzusehen, werde ich indessen angeben.

Der direkte Versuch, bei dem man nacheinander dünne Platten von Aluminium oder einer anderen absorbierenden Substanz in den Gang der Strahlung bringt und die erzeugten Absorptionen beobachtet, dieser Versuch lehrt, daß allerdings die prozentische Abnahme der durch einen gewöhnlichen Primärstrahl erzeugten Ionisierung kleiner und kleiner wird in dem Maße, wie man eine Platte der absorbierenden Substanz nach der anderen in den Strahlengang bringt — weil die stärker absorbierbaren Bestandteile von den ersten Platten absorbiert werden —, daß dagegen die prozentische Abnahme der seitens eines Sekundärstrahles erzeugten Ionisierung sich nach partieller Absorption nicht ändert. Das ist von **Barkla** und **Sadler**[1]) nachgewiesen worden und braucht hier nicht wiederholt zu werden. Die sehr geringe Abweichung von der Homogenität, die man beobachtet, nachdem ein beträchtlicher Teil der Strahlung absorbiert worden ist, ist von der Art, wie sie durch Überlagerung einer kleinen Menge zerstreuter Strahlung entstehen würde. Diese zerstreute Strahlung verursachte in manchen Fällen nicht mehr als ein halb v. H. der durch die homogene Strahlung erzeugten Ionisierung. Das Verhältnis zwischen zerstreuter und fluoreszierender Strahlung ist jedoch von dem besonderen benutzten Primärstrahlenbündel abhängig. Die Strahlungen, die von Elementen mit einem Atomgewicht in der Nähe des Atomgewichts von Eisen, Kupfer, Zink usw. ausgehen, wenn diese einer Strahlung von gewöhnlichem Durchdringungsvermögen ausgesetzt werden, sind am homogensten, das heißt, sie enthalten die geringste Menge zerstreuter Strahlung. Es hat sich ergeben, daß die Menge zerstreuter Strahlung, die erforderlich ist, die bei der Strahlung von Kupfer beobachtete Heterogenität hervorzubringen, zweimal so groß ist wie die, welche eine gleiche Masse der leichten Elemente von H bis S liefern würde. Selbst mit dieser Beimengung zerstreuter Strahlung war die Gesamtstrahlung auffallend homogen, wie aus der Fig. 1 der genannten Arbeit hervorgeht. Man muß einen Betrag von ungefähr 95 v. H. der fluoreszierenden Strahlung absorbieren, ehe die Wirkung der zerstreuten Strahlung hervortritt.

In der Strahlung, welche Elemente von einem Atomgewicht nahe dem von Ag, Sn, Sb, ... Ce aussenden, wenn sie einem gewöhnlichen Primärstrahlenbündel ausgesetzt werden, sind außer der zerstreuten Strahlung — die stärker ist als bei einer gleichen Masse der leichteren Elemente — zwei homogene Strahlungen übereinander gelagert. Man muß deshalb besondere Vorsichtsmaßregeln treffen, um von diesen

1) Phil. Mag., Oktober 1908.

Elementen homogene Strahlenbündel zu erhalten. Wegen des großen Unterschiedes im Durchdringungsvermögen zwischen diesen beiden Hauptbestandteilen und wegen Verschiedenheiten in ihrem Verhältnis zueinander bei Erregung durch eine veränderliche Primärstrahlung erscheint die Sekundärstrahlung heterogen und weit veränderlicher in ihrem Durchdringungsvermögen als die Primärstrahlung. Eine kleine Änderung im Durchdringungsvermögen der Primärstrahlung erzeugt häufig sehr viel größere Änderungen im Charakter der Sekundärstrahlung. Das wird leicht verständlich auf Grund der später mitzuteilenden Beziehung zwischen dem Durchdringungsvermögen der Primärstrahlung und der Intensität der von ihr erregten Sekundärstrahlung. Die

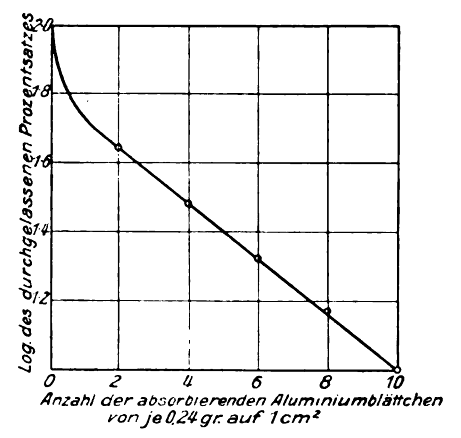


Fig. 1.

Homogenität der durchdringungskräftigeren fluoreszierenden Strahlung von Barium ist in Fig. 1 dargestellt. In dieser Figur ist der Logarithmus des durch verschiedene Aluminiumblättchen hindurchgelassenen Bruchteiles als Funktion der Anzahl dieser Blättchen dargestellt. Der anfängliche Abfall rührt von dem leicht absorbierbaren Bestandteile her; der lineare Teil zeigt die Homogenität der durchdringungskräftigeren fluoreszierenden Strahlung. Die Homogenität des stärker absorbierbaren Bestandteiles haben Barkla und Nicol bei Verwendung eines sehr weichen Primärstrahlenbündels beobachtet. Dieses Verfahren wird aus dem Folgenden verständlich werden.

Die Strahlungen, die man bei den Elementen *W*, *Pt*, *Au*, *Pb*, *Bi* beobachtet hat, wenn diese Primärstrahlungen von gewöhnlichem Durchdringungsvermögen ausgesetzt werden, sind nicht so homogen wie die

von *Fe*, *Cu*, *Zn* usw. ausgehenden Strahlungen. Geringe Änderungen des Durchdringungsvermögens kann man auch beobachten, wenn weit beträchtlichere Änderungen an der Primärstrahlung Platz greifen. Ob bei der eigentlichen fluoreszierenden Strahlung, die von diesen Elementen ausgeht, eine merkliche Heterogenität vorliegt, oder nicht, ist noch nicht sehr genau untersucht worden. Es erscheint wahrscheinlich, daß die von diesen Elementen ausgehende Strahlung einen größeren Bruchteil zerstreuter Strahlung enthält. Es besteht auch die Möglichkeit der Überlagerung einer kleinen Menge einer zweiten durchdringungskräftigeren fluoreszierenden Strahlung. Die vollständige Analyse dieser Strahlungen bei Erregung durch homogene Primärstrahlungen würde zu genaueren Schlußfolgerungen führen. Versuche über die resultierende Sekundärstrahlung lehren indessen, daß diese Strahlungen im Vergleich zu irgendeinem gewöhnlichen Primärstrahlenbündel sehr homogen sind. Die fluoreszierenden Strahlungen sind sonach jedenfalls annähernd homogen, und wir werden sie in Ermangelung genauerer Beweise als homogen betrachten, gleich jenen Strahlungen, über die bislang genauere Versuche möglich gewesen sind.

Einen indirekten Beweis dafür, daß die fluoreszierenden Strahlungen annähernd homogen sind, haben Barkla und Collier auch erhalten, als sie die Beziehung zwischen der Absorption homogener Röntgenstrahlen in Platin und Gold und der Absorption dieser Strahlen in Aluminium untersuchten. Die Kurven, welche diese Beziehung darstellen, weisen ähnliche charakteristische Züge auf wie die, welche man aus Versuchen über die Absorption seitens der Elemente *Fe*, *Cu* usw. erhält, welche homogene fluoreszierende Strahlungen aussenden (siehe Fig. 2).

Eine der interessantesten Tatsachen bei jeder dieser homogenen fluoreszierenden Röntgenstrahlungen ist die, daß sie nicht von einer Strahlung mit geringerem Durchdringungsvermögen erregt wird. [Das Durchdringungsvermögen muß man an einer Substanz messen, deren charakteristische Strahlungen nicht innerhalb des Bereiches des untersuchten Durchdringungsvermögens liegen, und nicht in der Nähe dieses Bereiches auf dessen stärker absorbierbarer Seite.] Das haben zuerst Barkla und Sadler für die vom Silber kommende Sekundärstrahlung nachgewiesen. Wenn ein heterogenes Primärstrahlenbündel benutzt wurde, so zeigte sich häufig, daß die vom Silber kommende homogene fluoreszierende Strahlung durchdringungskräftiger war als die Primärstrahlung im ganzen genommen; aber mochte das Primärstrahlenbündel noch so absorbierbar sein, eine in den Gang dieses Primärstrahlen-

bündels gestellte Aluminiumplatte verminderte die Intensität der fluoreszierenden Strahlung weniger als dieselbe Platte, wenn sie so aufgestellt war, daß sie die Sekundärstrahlung selbst abfing. Das ist ein Zeichen dafür, daß das Sekundärstrahlenbündel stärker absorbierbar war als der Teil des Primärstrahles, der es erzeugte. Andererseits zeigte es sich, wenn die homogene Strahlung von Kupfer durch Eisen durchgelassen wurde, daß eine gewisse Umformung der durchgelassenen Strahlung stattgefunden hatte, die von der Erregung der etwas weicheren charakteristischen Strahlung im Eisen und der Überlagerung dieser Strahlung über die eigentlich durchgelassene Strahlung herrührte. Wenn dagegen Eisenstrahlung durch Kupfer hindurchgelassen wurde, also eine sehr weiche Strahlung durch eine Substanz, deren charakteristische fluoreszierende Röntgenstrahlung einem etwas durchdringungskräftigeren Typus angehört, so war die austretende Strahlung eine reine Eisenstrahlung ohne Beimengung der für Kupfer charakteristischen Strahlung. Ähnliche Versuche wurden mit Kupfer und Zink ausgeführt. Die Strahlung, die vom Zink ausgeht, ist etwas durchdringungskräftiger als die vom Kupfer ausgehende und erregte daher im Kupfer dessen fluoreszierende Strahlung, aber der Vorgang ließ sich nicht umkehren. Später hat Herr Sadler das Gesetz mit beträchtlicher Genauigkeit für eine Reihe von Strahlern unter Verwendung homogener Strahlungen zur Erregung der fluoreszierenden Strahlung bestätigen können. Alle Versuche haben nur immer wieder die Allgemeingültigkeit und die Genauigkeit dieses Gesetzes dargetan, das dem Stokesschen Gesetz für die Fluoreszenz des Lichtes analog ist.

Wir besitzen nicht nur diesen direkten Beweis, sondern auch eine beträchtliche Anzahl indirekter Beweise, die durch Beobachtung der Beziehung zwischen der Absorption der Röntgenstrahlen in einer gegebenen Substanz und ihrer Absorption etwa in Aluminium gewonnen worden sind, sowie auch aus der Beziehung zwischen der von Strahlen verschiedenen Durchdringungsvermögens in verschiedenen Gasen erzeugten Ionisierung.

Nehmen wir zuerst die Absorptionserscheinung, so haben Barkla und Sadler gezeigt, daß die allgemeine Änderung in der Absorption der Röntgenstrahlen bei einer Änderung des Durchdringungsvermögens nur durch die fluoreszierende oder charakteristische Strahlung der absorbierenden Substanz bestimmt wird. In dem Maße beispielsweise, wie die allgemeine Absorbierbarkeit einer Strahlung abnimmt — das heißt, wie ihr Durchdringungsvermögen zunimmt —, wird sie weniger und weniger in einer Substanz, etwa in der Substanz R, absorbiert;

dabei ist ihre Absorption angenähert proportional ihrer Absorption in irgendeiner anderen Substanz, wenn die benutzten Strahlungen nicht nahe der durchdringungskräftigeren Seite der für diese zweite Substanz charakteristischen Strahlung liegen. Diese angenäherte Proportionalität gilt so lange, bis die absorbierte Strahlung gerade eben durchdringungskräftiger wird als die für *R* charakteristische fluoreszierende Strahlung. Wenn dann die Strahlung durchdringungskräftiger wird, so wird sie in *R* stärker absorbiert, als dieses Gesetz angibt, und zwar wird die weitere Absorption von der Emission fluoreszierender Strahlung seitens *R*, von einer vermehrten Korpuskularstrahlung seitens *R* und, wenn *R* in gasförmigem Zustande ist, von einer weiteren Ionisierung in *R* be-

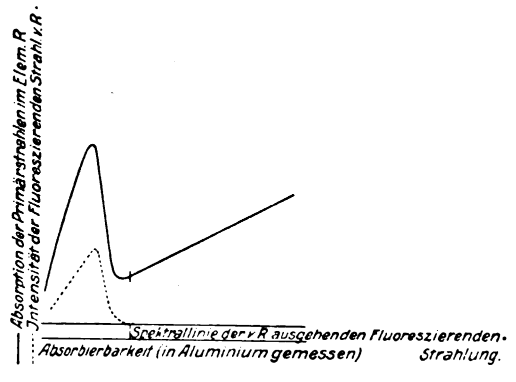


Fig. 2.

gleitet. Die Beziehung zwischen der Absorption in *R* und in irgendeiner anderen Substanz, deren charakteristische Strahlungen nicht nahe der absorbierbareren Seite der untersuchten Strahlungen liegen, ist in Fig. 2 dargestellt.

Was besonders zu beobachten ist, das ist die Genauigkeit dieser Beziehung in allen untersuchten Fällen. Das einfache Gesetz der angenäherten Proportionalität wird erfüllt, bis die Absorbierbarkeit der Primärstrahlung g e r a d e gleich jener der für die absorbierende Substanz charakteristischen Strahlung wird; die geringste Steigerung des Durchdringungsvermögens der Primärstrahlung wird von einer besonderen Absorption begleitet, die mit der Emission von fluoreszierender Strahlung verbunden ist. Die Emission fluoreszierender Strahlung bedingt die besondere Absorption der Primärstrahlung, und umgekehrt. Die

von Barkla und Sadler[1]) veröffentlichten Absorptionskurven, die nach den Ergebnissen ihrer Versuche über die Absorption durch Metallbleche gezeichnet worden sind, zeigen somit indirekt die Genauigkeit dieses Fluoreszenzgesetzes. Ähnliche Kurven haben Barkla und Collier aus Versuchen über die Absorption in Gasen und Dämpfen und aus einer kleineren Anzahl von Beobachtungen in der Nähe des kritischen Punktes für die Absorption in Gold und Platin erhalten, so daß die Genauigkeit des Gesetzes gut beglaubigt ist.

Ähnliche Beziehungen gelten zwischen der Ionisierung in R, wenn dieses im gasförmigen Zustande ist, und der Ionisierung in einem anderen Gase oder Dampfe, dessen fluoreszierende Strahlung nicht nahe dem Gebiete des untersuchten Durchdringungsvermögens auf dessen absorbierbarerer Seite liegt. Ich habe dies in einer Arbeit „Phenomena of X-ray Transmission“ [2]) dargetan und später die Beziehung im einzelnen für die Ionisierung in Äthylbromid veröffentlicht. Eine ähnliche Beziehung gilt für jedes bisher untersuchte Gas.

Die Schärfe des Wendepunktes in diesen Absorptions- und Ionisierungskurven und das Zusammenfallen dieses Durchdringungsvermögens mit dem der für die absorbierende und ionisierte Substanz charakteristischen fluoreszierenden Strahlung ist nun ein weiterer Beweis, nicht nur für die Homogenität der fluoreszierenden Strahlungen, sondern auch für die Genauigkeit des dem Stokesschen Gesetze ähnlichen Gesetzes der Röntgenstrahlenfluoreszenz.

Im Gegensatz zu der zerstreuten Strahlung ist die fluoreszierende Strahlung rings um ein polarisiertes Röntgenstrahlenbündel gleichförmig verteilt [3]). Sie ist ferner gleichförmig in einer Ebene verteilt, welche die Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlung enthält [4]). Die Intensität ist somit völlig unabhängig von der Richtung der elektrischen Kraft oder von der Fortpflanzungsrichtung des erregenden Primärstrahlenbündels.

Die Gesamtenergie der sekundären fluoreszierenden Strahlung ist in manchen Fällen sicherlich sehr groß. Die Änderung der Intensität mit dem Durchdringungsvermögen der Primärstrahlen wird durch die Kurve in Fig. 2 veranschaulicht [5]), und in ihrem Maximum nimmt

1) Phil. Mag., Mai 1909.

2) Proc. Cambr. Phil. Soc, Mai 1909.

3) Phil. Trans. (A) **204**, 467—469, 1905; Proc. Roy. Soc. (A) **77**, 247 bis 255, 1906.

4) Phil. Mag., Febr. 1911.

5) Die Fig. 2 ist von Barkla und Sadler in einer Arbeit „Absorption of Röntgen Rays“ (Phil. Mag., Mai 1909) mitgeteilt worden.

die Kupferstrahlung — wenn wir die Energie durch das gesamte Ionisierungsvermögen messen — etwa ein Drittel der Energie des absorbierten Primärstrahlenbündels fort und das volle Hundertfache der Energie der zerstreuten Strahlung.

Die Isolierung irgendeiner besonderen fluoreszierenden Strahlung läßt sich gewöhnlich sehr einfach bewerkstelligen. Ist die Strahlung, die man untersuchen will, ziemlich durchdringungskräftig, wie etwa die vom Zinn, so muß man ein Primärstrahlenbündel mit einem ziemlich hohen Gehalt an Bestandteilen vom durchdringungskräftigeren Typus benutzen. Dieses erregt, wie gezeigt, die gewünschte Strahlung und alle für die besondere Substanz charakteristischen weicheren Strahlungen. Da aber alle charakteristischen Strahlungen eines bestimmten Elementes hinsichtlich ihres Durchdringungsvermögens anscheinend sehr verschieden sind, so kann man die weicheren Bestandteile durch ein Aluminiumblättchen absorbieren, ohne die Intensität der besonderen untersuchten Strahlung in irgendwie beträchtlichem Maße zu verringern. Beispielsweise war, wie die Absorptionskurve in Fig. 1 zeigt, die nach der ersten absorbierenden Platte verbleibende Strahlung homogen, und ihre Absorbierbarkeit war durch die Gleichung

$$\frac{\lambda}{\varrho} = 0{,}8$$

gegeben. Die vorläufige Aussonderung der leicht absorbierbaren Bestandteile wird häufig durch die Oberflächenschichten des Strahlers selbst und durch die Luft bewirkt, die ihn von dem zum Nachweise dienenden Elektroskop trennt.

Um eine intensive fluoreszierende Strahlung zu erhalten, etwa die von Zinn, Antimon usw. herrührende, muß man für die Erzeugung der Primärstrahlung eine sehr weiche Röntgenröhre benutzen. Diese Strahlung ist dann nicht durchdringungskräftig genug, um die durchdringungskräftigere fluoreszierende Strahlung zu erregen, und vorausgesetzt, daß das Untersuchungselektroskop nahe beim Strahler aufgestellt ist, kann man die absorbierbarere fluoreszierende Strahlung leicht untersuchen. Diese Strahlung ist jedoch gewöhnlich mit einer großen Menge durchdringungskräftigerer zerstreuter Strahlung untermischt. Die Menge dieser Strahlung kann man schätzen, indem man ermittelt, wieviel durch Aluminiumblättchen durchgelassen wird, deren Dicke hinreicht, um die weiche Fluoreszenzstrahlung vollkommen zu absorbieren. Die Intensität der zerstreuten Strahlung, die der weichen fluoreszierenden Strahlung übergelagert ist und durch eine beliebige Anzahl absorbierender Platten hindurchgeht, läßt sich dann ermitteln; man vergleicht

sie nämlich mit der Intensität der durch ähnliche Aluminiumplatten durchgelassenen Strahlung, die von einer Substanz wie Kohle kommt, welche nur zerstreute Strahlung liefert.

Nach Abzug der von der zerstreuten Strahlung herrührenden Ionisierung findet man, daß die späteren Plättchen durch Absorption die Wirkung der durchgelassenen Strahlung um denselben Bruchteil verringern, ein Zeichen für die Homogenität der weichen charakteristischen Strahlung[1]).

Durch derartige Behandlung der einzelnen Elemente ist eine große Anzahl fluoreszierender Strahlungen identifiziert worden. Da wir kein Verfahren besitzen, um die Wellenlänge der Strahlung zu bestimmen, mit der wir es zu tun haben, müssen wir die verschiedenen Röntgenstrahlungen nach ihrer Absorption in irgendeiner Vergleichssubstanz klassifizieren. Damit ist eine Röntgenstrahlung nicht immer vollständig bestimmt, denn, wie wir gesehen haben, werden Strahlungen von dreierlei verschiedenem Durchdringungsvermögen in Kupfer, oder in Eisen, oder in Zink usw. in demselben Maße absorbiert. Das ist ähnlich so, als wenn wir sagen, daß die Brechbarkeit des Lichtes in einer Substanz das Licht nicht immer vollständig definiert. Aber geradeso wie die Brechbarkeit des Lichtes in einer Substanz, deren Absorptionsbanden von der benutzten Strahlung weit entfernt liegen, ein hinreichendes Maß für den Charakter der Strahlung ist, so ist die Absorption in Aluminium hinreichend für die Definition der benutzten Röntgenstrahlung, denn Aluminium emittiert keine charakteristische fluoreszierende Röntgenstrahlung innerhalb des Bereiches des hier behandelten Durchdringungsvermögens oder in dessen Nähe auf der stärker absorbierbaren Seite. In der nachstehenden Tabelle enthält die dritte Spalte die Absorbierbarkeit der fluoreszierenden Strahlungen, in Aluminium gemessen. Die aufgeführte Größe ist λ/ϱ, wo λ durch die Gleichung

$$I = I_0 e^{-\lambda x}$$

definiert ist, welche die Intensität einer durch Aluminiumblättchen von der Dichte ϱ durchgelassenen Strahlung angibt.

In einer Reihe von Fällen wurden die charakteristischen Strahlungen von Elementen durch Verwendung von Verbindungen erhalten, welche die Elemente im Verein mit leichten Atomen enthalten. Die einzige Wirkung dieser leichten Atome bestand darin, daß sie zu der fluoreszierenden Strahlung, die wir zu untersuchen beabsichtigten, etwas zerstreute Strahlung hinzufügten. Die Wirkung dieser zerstreuten Strah-

1) Barkla and Nicol, Nature, 4. Aug. 1910.

Tabelle[1]).

Strahler	Atom-gewicht	Absorbierbarkeit der fluoreszierenden Strahlung $\left(\frac{\lambda}{\varrho} \text{ in } Al\right)$		Bemerkungen
		Reihe K	Reihe L	
H-Mg	1,008—24,32	—	—	Keine Strahlung beobachtet; vermutlich sehr stark absorbierbar.
Al	27,1	—	—	Wirkungen fluoreszierender Strahlung beobachtet; keine Messungen ausgeführt.
S	32,07	—	—	
Ca	40,09	435	—	Nicht so genau wie die weiter unten stehenden Werte.
Cr	52	136	—	Leicht beobachtet und Homogenität mit großer Genauigkeit erwiesen. Wegen des Atomgewichtes des *Ni* siehe Barkla and Sadler, Phil. Mag., Sept. 1907. Für *Rb* nicht genau bestimmt.
Fe	55,85	88,5	—	
Co	58,97	71,6	—	
Ni	58,68 (61,3)	59,1	—	
Cu	63,57	47,7	—	
Zn	65,37	39,4	—	
As	74,96	22,5	—	
Se	79,2	18,9	—	
Br	79,92	16,4	—	
Rb	85,45	13,7	—	
Sr	87,62	9,4	—	
Mo	96,0	4,7	—	
Rh	102,9	3,1	—	Wegen der beiden fluoreszierenden Strahlungen erscheint die Gesamtstrahlung bei Versuchen mit Primärstrahlung von gewöhnlichem Durchdringungsvermögen sehr veränderlich. Reihe L wurde nicht mit derselben Genauigkeit erhalten wie Reihe K.
Ag	107,88	2,5	700	
Sn	119,0	1,57	—	
Sb	120,2	1,21	435	
J	126,92	0,92	306	
Ba	137,37	0,8	224	
Ce	140,25	0,6	—	
W	184,0	—	33	Homogenität nicht genau nachgewiesen, folglich Werte für die Absorbierbarkeit nur Näherungswerte, vielleicht reichlich hoch.
Pt	195,0	—	27,5	
Au	197,2	—	25	
Pb	207,1	—	20	
Bi	208	—	19	

1) Die Strahlungen von *Cr*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *As*, *Se*, *Ag* haben Barkla und Sadler ermittelt (Phil. Mag., Mai 1909), die von *Mo* und *Rh* Sadler (Phil. Mag., März 1910), die von *Ca*, *Sb*, *J*, *Ba*, *Ag*, Barkla und Nicol (Nature, 4. Aug. 1910); die von *Br* Chapman.

lung war indessen zu vernachlässigen. Die Strahlungen von *Br*, *Sr*, *Rb*, *J*, *Ba* und *Ce* wurden an den Verbindungen Bromalhydrat, Strontiumhydroxyd, Rubidiumkarbonat, Jodoform, Bariumhydroxyd und Ceroxyd gewonnen.

Wie man sieht, fallen die Strahlungen in zwei verschiedene Reihen, die hier mit den Buchstaben *K* und *L* bezeichnet sind[1]). Obschon bisher nur diese beiden gefunden worden sind, erscheint es doch höchstunwahrscheinlich, daß diese Reihen, die aus Strahlungen mit einem Durchdringungsvermögen bestehen, das sehr leicht zu behandeln ist, alle fluoreszierenden Strahlungen enthalten sollen, welche die Elemente tatsächlich aussenden. Zur Stütze für diese Behauptung wollen wir zunächst das Absorptionsphänomen betrachten. Wie Fig. 2 zeigt, ist die Absorption in einer Substanz *R* für solche Strahlen, die weicher sind als die weichste bekannte fluoreszierende Strahlung, die für *R* charakteristisch ist, angenähert proportional der Absorption in Aluminium. Bei Strahlen von höherem Durchdringungsvermögen als das der fluoreszierenden Strahlung von *R* besteht eine regelmäßige Abweichung von dieser Proportionalität, und wenn das Durchdringungsvermögen weit von jenem der fluoreszierenden Strahlung entfernt ist, so findet wieder eine Annäherung an die Proportionalität mit der Absorption in Aluminium statt.

Dieses Wiederkehren der Proportionalität läßt auf die Möglichkeit, ja auf die Wahrscheinlichkeit schließen, daß ähnliche Beziehungen mit Strahlen von einem Durchdringungsvermögen bestehen, das in der Gegend jenes einer, bisher noch nicht entdeckten, weicheren fluoreszierenden Strahlung liegt. Diese Überlegung hätte Anwendung finden können, um auf die Wahrscheinlichkeit einer zur Reihe *L* gehörigen Strahlung hinzuweisen, als nur die der Reihe *K* bekannt war. Ebenso ist sie anwendbar als Hinweis auf die Wahrscheinlichkeit einer Strahlung, die einer unentdeckten Reihe *M* angehört, welch letztere aus noch weicheren Strahlungen besteht. Dieselben Eigentümlichkeiten, wie sie hier beschrieben worden sind, zeigen sich nämlich bei den Absorptionskurven für Gold und Platin in einem Bereiche des Durchdringungsvermögens, welches jenes der fluoreszierenden Strahlung der Reihe *L* einschließt. Diese Absorptionskurven lassen also das Vorhandensein

---

1) Früher haben wir diese Reihen durch die Buchstaben *A* und *B* bezeichnet (Proc. Cambr. Phil. Soc., Mai 1909). Die Buchstaben *K* und *L* sind jedoch vorzuziehen, weil es höchstwahrscheinlich ist, daß Reihen sowohl stärker absorbierbarer als stärker durchdringungsfähiger Strahlungen vorhanden sind.

einer Strahlung von Gold und Platin vermuten, die stärker absorbierbar ist als die der Reihe *L*. Auf Grund der Ähnlichkeit im Verhalten aller Elemente müssen wir dann die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins einer Reihe *M* und die Möglichkeit weiterer Reihen *M*, *N* usw. zugeben.

Andererseits habe ich den Zusammenhang nachgewiesen, der zwischen Absorption, Sekundärstrahlung und Ionisierung besteht. Die Emission fluoreszierender Strahlung seitens eines Stoffes, durch den ein primäres Röntgenstrahlenbündel hindurchgeht, ist ausnahmslos von einer besonderen Absorption der Primärstrahlen, und, wenn der Stoff sich in gasförmigem Zustande befindet, von einer besonderen Ionisierung dieses Stoffes begleitet. Es ist natürlich, die Absorption weicher Primärstrahlen und die Ionisierung, die sie beim Durchgange durch Materie hervorbringen, mit der Emission einer unentdeckten weicheren fluoreszierenden Röntgenstrahlung der Reihe *M* in Zusammenhang zu bringen.

Die äußerste bisher beobachtete Verschiedenheit im Durchdringungsvermögen der fluoreszierenden Strahlung ist gewaltig, denn die *K*-Strahlung von Cer ist mehr als tausendmal so durchdringungskräftig wie die *L*-Strahlung von Silber. Der Feststellung einer durchdringungskräftigeren Strahlung als die von Cer ausgehende und einer stärker absorbierbaren Strahlung als die von Silber ausgehende sind jedoch nur durch die Unzulänglichkeit der bislang angewandten Methoden Schranken gesetzt gewesen. Es wird vermutlich ein leichtes sein, durch Abänderung dieser Methoden die Anzahl der Strahlungen in diesen beiden Reihen beträchtlich zu erweitern.

Es ist wichtig, zu bemerken, daß kein Anzeichen für irgendeine unvermittelte Änderung im Charakter der Strahlung bei einer Änderung im Atomgewichte des strahlenden Stoffes vorliegt. Es würde beispielsweise nicht überraschen, wenn wir ähnliche Elementargruppen finden würden wie die auf chemischen Eigenschaften beruhenden. Wir haben keine Andeutung von irgend etwas Derartigem erhalten.

In früheren Arbeiten sind die Elemente aus Zweckmäßigkeitsgründen nach den charakteristischen Eigentümlichkeiten der Strahlung, die sie aussenden, wenn sie einem Primärstrahlenbündel von gewöhnlichem Durchdringungsvermögen ausgesetzt werden, in Gruppen eingeteilt worden. Die Elemente verschiedener Gruppen schienen auf den ersten Blick in ihrem Verhalten grundverschieden zu sein, doch habe ich später nachgewiesen, daß das Verhalten eines Elementes für alle typisch ist. Die beobachteten Verschiedenheiten beruhten einfach auf

großen Unterschieden in der Beziehung zwischen dem Durchdringungsvermögen der Primärstrahlung und den fluoreszierenden Strahlungen.

Eine Zunahme im Atomgewicht eines Elementes ist ausnahmslos von einer Zunahme im Durchdringungsvermögen der fluoreszierenden Strahlung derselben Reihe begleitet. Diese ist nicht immer ohne Analyse der Strahlungen ersichtlich, weil Verschiedenheiten in den

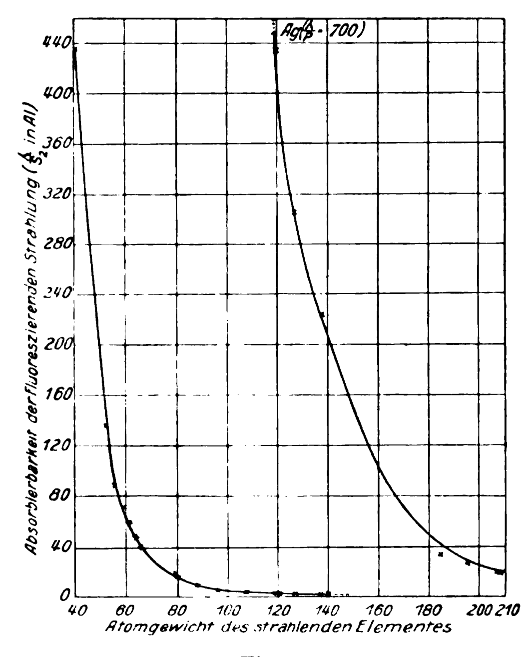


Fig. 3.

Mengenverhältnissen der von verschiedenen Elementen unter der Einwirkung derselben Primärstrahlung ausgesandten fluoreszierenden Strahlungen bestehen. Die Beziehung zwischen dem Atomgewicht eines Elementes und der (durch Absorption in Aluminium gemessenen) Absorbierbarkeit seiner fluoreszierenden Röntgenstrahlungen ist in Fig. 3 veranschaulicht. Der Bereich der Absorbierbarkeit ist jedoch zu groß, um eine genaue Darstellung der Absorptionsverhältnisse der durchdringungskräftigsten Strahlungen zu gestatten. Eine geeignetere Methode zur Darstellung der Beziehung in dem ganzen weiten Bereich besteht darin, den Logarithmus der Absorbierbarkeit als Funktion des Atom-

gewichtes des Strahlers aufzutragen; die Absorbierbarkeit ist nämlich λ/ϱ, wo λ durch die Gleichung

$$I = I_0 e^{-\lambda x}$$

gegeben ist, welche die Durchlässigkeit durch Aluminium von der Dichte ϱ wiedergibt (siehe Fig. 4).

Wie man bemerkt, ist für jede einzelne Reihe der Wert von log λ/ϱ nahezu eine lineare Funktion des Atomgewichtes des strahlenden Elementes. Es ist bemerkenswert, daß diese Gesetzmäßigkeit mit

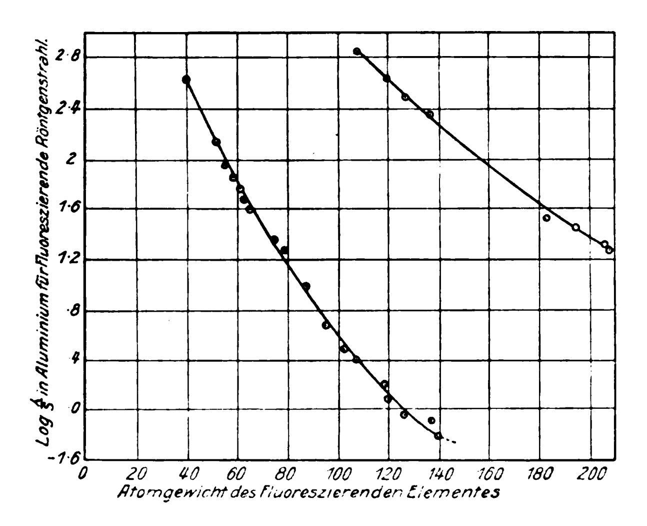


Fig. 4.

solcher Annäherung über einen so großen Bereich des Durchdringungsvermögens gilt.

Da sämtliche hauptsächlichen Erscheinungen, die mit dem Durchgange von Röntgenstrahlen durch Materie in Zusammenhang stehen — Absorption, Ionisierung, Sekundärstrahlung —, durch den Charakter der fluoreszierenden Strahlungen bestimmt sind, welche für die Elemente charakteristisch sind, aus denen die durchstrahlte Materie besteht [1]), so ist für ein vollkommenes Verständnis dieser Erscheinungen die

1) Proc. Cambr. Phil. Soc., Mai 1909.

Kenntnis des Durchdringungsvermögens dieser fluoreszierenden Strahlungen wesentlich.

Es ist nachgewiesen worden, daß jedes Element sein charakteristisches Linienspektrum fluoreszierender Röntgenstrahlen hat. Dieses stellt man sehr zweckmäßig in derselben Weise dar wie ein Spektrum gewöhnlichen Lichtes, nur daß man mangels Kenntnis der Wellenlänge gezwungen ist, die Strahlungen durch ihre Absorption in irgendeiner Vergleichssubstanz zu definieren. Beispielsweise kann man den bekannten Teil der Spektren der Elemente *Sb*, *J* und *Ba* so darstellen,

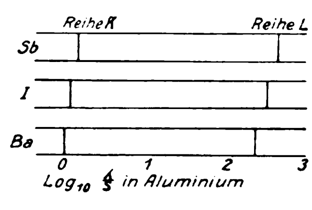


Fig. 5.

wie es in Fig. 5 geschehen ist. Die Linien wandern mit zunehmendem Atomgewichte des Elementes gegen das durchdringungskräftigere Ende des Spektrums hin. Es ist kaum zu viel gesagt, wenn ich behaupte, daß sämtliche mit dem Durchgange von Röntgenstrahlen durch Materie zusammenhängenden Erscheinungen sich leicht durch einige wenige Sätze über diese Spektren erklären lassen.

Ich möchte nicht verfehlen, Herrn G. H. Martyn für seine Hilfe bei einigen dieser Versuche meinen Dank auszudrücken.

(Nach Phil. Mag. (6) **22**, 396—412, 1911 aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 15. Dezember 1911.)

Berichte.

Neuere Untersuchungen über den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme.

Von **A. Eucken.**

Mit 8 Figuren.

Inhaltsübersicht: Literatur. Einleitung. I. Feste Körper: A. Theoretisches: 1. Die Energiequantenhypothese. 2. Anwendung der Quantenhypothese auf den Energieinhalt fester Körper. 3. Ableitung der Grundformel. 4. Berechnung der Eigenfrequenzen schwingender Atome. 5. Berechnung verschiedener thermischer Eigenschaften. 6. Berechnung der Differenz $C_p - C_v$. 7. Metalle und ferromagnetische Körper. B. Experimentelle Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme: 1. Elektrische Methode. 2. Kalorimetrische Methoden. C. Versuchsergebnisse und Schlußfolgerungen. II. Flüssigkeiten. A. Experimentelle Methoden. B. Ergebnisse und theoretische Folgerungen. 1. Reine Flüssigkeiten. 2. Mischungen und Lösungen. III. Gase. A. Experimentelle Methoden $\left(c_v,\ c_p,\ \frac{c_p}{c_v}\right)$. B. Theorien und Ergebnisse.

Literaturnachweis.

Spezifische Wärme fester Körper.

1. H. F. Weber, Die spezifischen Wärmen der Elemente Kohlenstoff, Bor, Silizium. Poggend. Ann. **154**, 367, 553, 1875.
2. W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wärmeleitung, Elektrizitätsleitung, Wärmekapazität und Thermokraft einiger Metalle. Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanstalt **3**, 269, 1900.
3. W. Gaede, Über die Änderung der spezifischen Wärme der Metalle mit der Temperatur. Phys. Zeitschr. **4**, 105, 1902.
4. J. Dewar, Studies with the Liquid Hydrogen and Air Calorimeters. Proc. Roy. Soc. (A) **76**, 325, 1905.
5. P. Oberhoffer, Über die spezifische Wärme des Eisens. Stahl und Eisen **27**, 1764, 1907.
6. E. Lecher, Über die Bestimmung der Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von der Temperatur. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 647, 1907.
7. P. Nordmeyer u. A. L. Bernoulli, Bestimmung der spezifischen Wärme einiger Elemente, Legierungen und Verbindungen zwischen —185 und +20°. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 175, 1907; **10**, 202, 1908.
8. A. Einstein, Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. Ann. d. Phys. (4) **22**, 180, 800, 1907.
9. E. Grüneisen, Zusammenhang zwischen Kompressibilität, Ausdeh-

nung, Atomvolumen und Atomwärme der Metalle. Ann. d. Phys. (4) **26**, 393, 1908; **33**, 65, 1910.

10. P. Weiß et Paul N. Beck, Chaleur specifique et champ moléculaire des substances ferromagnétiques. Journ. de phys. (4) **7**, 249, 1908.
11. A. Eucken, Über die Bestimmung spezifischer Wärmen bei tiefen Temperaturen. Phys. Zeitschr. **10**, 586, 1909.
12. H. Schottky, Messung von spezifischen Wärmen mit einem neuen Flüssigkeitskalorimeter. Phys. Zeitschr. **10**, 634, 1909.
13. W. Nernst, F. Koref u. F. A. Lindemann, Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen. I. Berl. Ber. **1910**, 247.
14. W. Nernst, Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen. II. Berl. Ber. **1910**, S. 262.
15. Th. W. Richards u. F. Gray Jackson, The specific heat of the elements at low temperatures. Zeitschr. f. phys. Chem. **70**, 414, 1910.
16. H. Schimpff, Über die Wärmekapazität von Metallen und Metallverbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 257, 1910.
17. A. Magnus, Über die Bestimmung spezifischer Wärmen. Ann. d. Phys. (4) **31**, 597, 1910.
18. A. Magnus u. F. A. Lindemann, Über die Abhängigkeit der spez. Wärme fester Körper von der Temperatur. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 269, 1910.
19. Walter P. White, Some calorimetric methods. Phys. Rev. **31**, 545, 1910.
20. Walter P. White, Lag effects and other errors in calorimetry. Phys. Rev. **31**, 562, 1910.
21. Walter P. White, Some calorimetric apparatus. Phys. Rev. **31**, 670, 1910.
22. Walter P. White, A test of calorimetric accuracy. Phys. Rev. **31**, 686, 1910.
23. F. Pollitzer, Bestimmung spezifischer Wärmen bei tiefen Temperaturen und ihre Verwertung zur Berechnung elektromotorischer Kräfte. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 5, 1911.
24. W. Nernst, Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen. III. Berl. Ber. **1911**, 306.
25. F. A. Lindemann, Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen. IV. Berl. Ber. **1911**, 316.
26. W. Nernst, Zur Theorie der spezifischen Wärme und über die Anwendung der Lehre von den Energiequanten auf physikalisch-chemische Fragen überhaupt. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 265, 1911.
27. W. Nernst u. F. A. Lindemann, Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen. V. Berl. Ber. **1911**, 494.
28. H. Barschall, Über spezifische Wärmen fester Stoffe bei tiefen Temperaturen. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 341, 1911.
29. J. Koenigsberger, Über die Atomwärmen der Elemente. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 289, 1911.
30. W. Nernst u. F. A. Lindemann, Spezifische Wärme und Quantentheorie. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 817, 1911.

31. F. Koref, Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen mit dem Kupferkalorimeter. Ann. d. Phys. (4) **36**, 49, 1911.
32. W. Nernst, Der Energieinhalt fester Stoffe. Ann. d. Phys. (4) **36**, 395, 1911.
33. E. Grüneisen, Das Verhältnis der thermischen Ausdehnung zur spezifischen Wärme fester Elemente. Verh. d. D. phys. Ges. **13**, 426, 1911.
34. E. Grüneisen, Die Beziehungen zwischen Atomwärme, Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität fester Elemente. Verh. d. D. phys. Ges. **13**, 491, 1911.
35. F. Jüttner, Über die Ableitung der Nernstschen Formeln für Reaktionen in kondensierten Systemen. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 139, 1911.
36. F. Pollitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 1912.

Molekulare Eigenschwingungen.

37. F. A. Lindemann, Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen. Phys. Zeitschr. **11**, 609, 1910.
38. E. Madelung, Molekulare Eigenschwingungen. Phys. Zeitschr. **11**, 898, 1910.
39. A. Stein, Über molekulare Schwingungen fester Körper. Phys. Zeitschr. **11**, 1209, 1910.
40. A. Einstein, Eine Beziehung zwischen dem elastischen Verhalten und der spezifischen Wärme bei festen Körpern mit einatomigem Molekül. Ann. d. Phys. (4) **34**, 170, 1911.
41. A. Einstein, Elementare Betrachtungen über die thermische Molekularbewegung in festen Körpern. Ann. d. Phys. (4) **35**, 679, 1911.
42. H. Rubens u. H. Hollnagel, Messungen im langwelligen Spektrum. Berl. Ber. **1910**, 26.
43. H. Hollnagel, Über die Abhängigkeit der Energieverteilung und Wellenlänge. Diss. Berlin 1910.
44. O. Reinkober, Über Absorption und Reflexion ultraroter Strahlen durch Quarz, Turmalin und Diamant. Ann. d. Phys. (4) **34**, 343, 1911.

Spezifische Wärme von Flüssigkeiten.

45. H. Mache, Eine Beziehung zwischen der spezifischen Wärme einer Flüssigkeit und der ihres Dampfes. Wien. Ber. **110**, Abt. IIa, 176, 1901.
46. G. Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Hamburg 1907.
47. Th. W. Richards and A. W. Rowe, A new method for the determination of the specific heats of liquids. Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 187, 1908.
48. S. Lussana, Sul calore specifico dei liquidi a pressione costante sotto varie pressione. Cim. (5) **16**, 456, 1908.
49. H. C. Dickinson and E. F. Mueller, The specific heat of some calcium chloride solutions. Phys. Rev. **26**, 519, 1908.
50. A. Battelli, Spezifische Wärme von Flüssigkeiten, die bei sehr tiefer Temperatur fest werden. Phys. Zeitschr. **9**, 671, 1908.

51. A. Bogojawlensky u. N. Winngradow, Über die spezifische Wärme und Schmelzwärme der isomorphen Substanzen und ihrer Mischungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 251, 1908.
52. C. Dieterici, Über die innere Verdampfungswärme. Ann. d. Phys. (4) **25**, 569, 1908.
53. E. Biron, Über spezifische Wärme und den osmotischen Druck der Lösungen. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 339, 1908; Chem. Centralbl. **1908**, II, S. 479.
54. H. Schlesinger, Die spezifischen Wärmen von Lösungen. I. Phys. Zeitschr. **10**, 210, 1909.
55. H. T. Barnes, The Variation of Specific Heat of Mercury at high Temperatures. Rep. Brit. Ass. Winnipeg **1909**, 403.
56. A. Bakowski, Beitrag zur Berechnung der spezifischen Wärme von Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 727, 1909.
57. G. Janke, Über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Wassers von der Temperatur. Diss. Rostock 1910.
58. J. E. Mills and Duncan Mac Rae, The specific heat of liquid benzol and of its saturated vapor. Journ. phys. chem. **14**, 794, 1910.
59. H. C. Dickinson, E. F. Mueller and E. B. George, Specific heat of some calcium chloride solutions between -35^0 C and $+20^0$ C. Bull. Bur. of Standards **6**, 379, 1910.
60. V. Schierloh, Spezifische Wärme des Äthers. Diss. Kiel 1910.
61. W. F. Magie, Die spez. Wärme der Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 636, 1910.
62. A. Doroszewski u. A. Bakowski, Zur Frage nach den spezifischen Wärmen von Salzlösungen in Wasser und Äthylalkohol. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1110, 1910; Chem. Centralbl. **1910**, I, S. 157.

Spezifische Wärme der Gase.

63. L. Holborn u. F. Henning, Über die spez. Wärme von Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf bis 1400°. Ann. d. Phys. (4) **28**, 809, 1907.
64. U. Behn u. H. Geiger, Über eine Modifizierung der Kundtschen Methode zur Erzeugung von Staubfiguren durch stehende Wellen und über eine neue Bestimmung von $\frac{C_p}{C_v}$ für Helium. Verh. d. D. phys. Ges. **9**, 657, 1907.
65. Guth. Ensrud, Die Atomenergie der Gase. Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 257, 1907.
66. F. Voller, Über eine neue Methode zur direkten Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase bei konstantem Volumen. Diss. Berlin 1908.
67. P. P. Koch, Über das Verhältnis der spezifischen Wärme $\frac{c_p}{c_v} = k$ in trockener, kohlensäurefreier atmosphärischer Luft als Funktion des Druckes bei den Temperaturen 0 und $-79{,}3^0$ C. Ann. d. Phys. (4) **26**, 551; **27**, 311, 1908.
68. M. Pier, Die spezifischen Wärmen von Argon, Wasserdampf, Stickstoff,

Wasserstoff bei sehr hohen Temperaturen. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 536, 1909.
69. W. F. G. Swann, The Specific Heats of Air and Carbon Dioxide at Atmospheric Pressure by the Continuous Electrical Method, at 20° C and at 100° C. Proc. Roy. Soc. (A) **82**, 147, 1909.
70. F. Keutel, Über die spezifische Wärme von Gasen. Diss. Berlin 1910.
71. M. Pier, Spezifische Wärme und Gasgleichgewichte nach Explosionsversuchen. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 897, 1910.
72. W. Nernst, Spezifische Wärme und chemisches Gleichgewicht des Ammoniakgases. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 96, 1910.
73. R. Thibaut, Die spezifische Wärme verschiedener Gase und Dämpfe. Ann. d. Phys. (4) **35**, 347, 1911.
74. K. Drucker, Über die spezifische Wärme der Gase. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 466, 1911.
75. Bericht über die Tätigkeit der Physikalisch-technischen Reichsanstalt im Jahre 1910. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 827, 1911.
76. N. Bjerrum, Über die spezifische Wärme der Gase. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 731, 1911.
77. K. Scheel u. W. Heuse, Die spezifische Wärme c_p der Luft bei Zimmertemperatur und tiefen Temperaturen. Phys. Zeitschr. **12**, 1074, 1911.

Einleitung.

In der Erforschung des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärme fester Körper ist in den letzten Jahren ein erheblicher Fortschritt erzielt worden. Bis vor verhältnismäßig kurzer Zeit besaß man noch durchaus keine befriedigende Erklärung für die ungenaue Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes, insbesondere waren die Abweichungen bei tiefen Temperaturen rätselhaft; auch war das experimentelle Material noch lückenhaft, so daß man z. B. nicht mit Sicherheit wußte, ob die spezifische Wärme nahe beim absoluten Nullpunkt einen endlichen Wert besitzt oder verschwindend klein ist. Gerade in der allerletzten Zeit ist das experimentelle Material derart vermehrt und erweitert worden, daß der gesamte Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen einer Anzahl von Stoffen empirisch als hinreichend festgelegt zu betrachten ist. Auch für eine Theorie der spezifischen Wärmen ist durch die Anwendung der Energiequantenhypothese, zu der man durch die Gesetze der Wärmestrahlung geführt wurde, eine Grundlage geschaffen. Zwar geben die für die Strahlung gültigen Gleichungen die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme nicht quantitativ wieder, so daß hier noch eine Lücke vorhanden ist. Ob deren Ausfüllung tiefer greifende Änderungen in den Grundvorstellungen erfordert, oder durch eine geringfügige Modifikation der bisherigen Theorie möglich ist, muß zurzeit als unentschieden

gelten. Indessen sind wir durch eine — bis jetzt als empirisch anzusehende — Abänderung der Strahlungsgleichung in den Besitz einer Formel gelangt, die für eine große Anzahl einfacher Körper den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme vollständig wiedergibt.

Gegenüber der Erforschung der spezifischen Wärme fester Körper, die zu prinzipiell neuen Ergebnissen führte, tritt das Interesse an der spezifischen Wärme der Flüssigkeiten zunächst in den Hintergrund; sie soll daher im folgenden nur kurz besprochen werden. Die Untersuchungen der letzten Jahre auf diesem Gebiet bleiben innerhalb des gleichen Gesichtskreises, wie in den Dezennien zuvor.

Dagegen hat die Quantenhypothese auch auf die Theorie der spezifischen Wärme der Gase befruchtend gewirkt. Was das experimentelle Material anlangt, so sind hier insbesondere neue Messungen bei hohen Temperaturen hervorzuheben.

I. Feste Körper.

A. Theoretisches.

1. Die Energiequantenhypothese.

Den Ausgangspunkt für die Theorie der spezifischen Wärme bildete zunächst die Strahlungstheorie M. Plancks[1]). Nach Planck erfolgt die Umwandlung der Wärme in Strahlungsenergie (und umgekehrt) durch elektrische Oszillatoren von molekularer Größe. Ist der Energieinhalt dieser Oszillatoren bekannt, so gewinnt man hieraus durch eine Formel elektrodynamischer Natur die Strahlungsdichte in dem die Oszillatoren umgebenden Dielektrikum.

Zunächst wird man nun mit der klassischen Wärmetheorie annehmen, jene Oszillatoren setzten sich mit ihrer Umgebung (z. B. gasförmigen Molekülen) derart ins Wärmegleichgewicht, daß jedem Freiheitsgrad des Oszillators im Mittel $1/3$ der Energie der fortschreitenden Bewegung eines gasförmigen Atoms, also $\frac{R}{2}T$, zukommt. Doch gelangt man auf diesem Wege zu einer Strahlungsformel, die mit der Erfahrung unvereinbar ist. In Wahrheit nehmen die Oszillatoren weniger Energie auf, als jenem Gleichgewicht entsprechen würde. Man ist daher zunächst gezwungen, bei festen Körpern die bisher übliche kinetische Definition der Temperatur aufzugeben, nach der die Temperatur der mittleren Energie eines Freiheitsgrades proportional ist. In welcher

1) Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig 1906.

Art nun der alte Temperaturbegriff zu modifizieren ist, um zu dem (empirisch) richtigen Energieinhalt der Oszillatoren zu gelangen, gibt die Quantenhypothese an. Die Oszillatoren können nicht jede beliebige Energiemenge, sondern nur bestimmte Energiequanten aufnehmen. In der Tat wird nun die mittlere Energie einer größeren Anzahl von Oszillatoren herabgesetzt, z. B. besitzt nach der Quantenhypothese die Mehrzahl einer Reihe von Oszillatoren, denen bei kontinuierlicher Energieverteilung im Mittel die Energie etwa eines halben Quantums zukommen würde, die Energie null, da sie ja eine kleinere Energiemenge als die eines Quantums nicht aufnehmen können; nur vereinzelte Oszillatoren, die infolge des Maxwellschen Verteilungsgesetzes auch bei kontinuierlicher Energieverteilung den Energiebetrag eines Quantums (oder mehr) in sich aufgenommen hätten, schwingen mit der Energie eines Quantums usw. Die Art, wie sich die Energiequanten im allgemeinen Falle auf die Oszillatoren verteilen, folgt gleichfalls aus dem Maxwellschen Verteilungsgesetz, sie läßt sich mittels wahrscheinlichkeitstheoretischer Betrachtungen auch direkt ermitteln und führt für die mittlere Energie E der Oszillatoren, deren Energiequantum ε beträgt, zu der Formel:

$$E = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{E_0}} - 1} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{RT}} - 1}. \tag{1}$$

E_0 bedeutet die Energie, die dem Oszillator bei gleichmäßiger Energieverteilung zukäme und ist, da dem Oszillator zwei Freiheitsgrade zugesprochen werden, durch RT (R Gaskonstante, T absolute Temperatur) zu ersetzen, ferner ist ε in das Produkt $h\nu$ zu zerlegen, wobei h eine universelle Konstante, das sogen. elementare Wirkungsquantum, ν die Schwingungszahl des Oszillators bedeutet. Diese Abtrennung der Schwingungszahl ν vom Energiequantum muß zunächst deshalb erfolgen, weil E wegen des Wienschen Verschiebungsgesetzes als Funktion des Arguments $\frac{\nu}{T}$ darzustellen ist. Auch vom Standpunkte der Mechanik kann jene Zerlegung des Energiequantums anschaulich gemacht werden: sie bedeutet, daß nicht die Energie eine atomistische Einheit (etwa wie die Elektrizität) besitzt, sondern daß es eine Wirkungsgröße von der Dimension Energie $\times$ Zeit gibt, deren kleinster Betrag eine allgemeine Naturkonstante ist. Daß gerade einer Wirkungsgröße universale Bedeutung zukommt, hängt offenbar eng mit dem auf sämtliche physikalische Vorgänge anwendbaren Prinzip der kleinsten Wirkung zu-

sammen, worauf bereits Planck und neuerdings insbesondere Sommerfeld hinwiesen[1]).

Die experimentelle Prüfung der Gl. (1) an Strahlungsvorgängen hat nun zu einem vollen Erfolge geführt. Von besonderer Wichtigkeit ist, daß man mit ihrer Hilfe aus Strahlungsmessungen N, die Anzahl Moleküle im Grammolekül, berechnen kann, und daß diese Berechnung zu einem Wert von N geführt hat, der den besten nach durchaus anderen Methoden erhaltenen sehr nahe kommt. Diese quantitative Bestätigung dürfte zu den kräftigsten Stützen der hier zugrunde liegenden Anschauungen gehören.

Ein derartiger Erfolg mag indessen überraschen, zunächst wenn man die Kühnheit der Hypothese bis in ihre Konsequenzen verfolgt. Unter Berücksichtigung der empirisch gefundenen Konstanten würde man z. B. anzunehmen haben, daß bei einer Temperatur von 100^0 abs. von 1000 Oszillatoren mit der Schwingungszahl $\nu = 2 \cdot 10^{13}$ (einer durchschnittlichen Größe atomarer Schwingungszahlen) nur etwa drei im Schwingungszustand seien, dabei aber eine Energie besäßen, die einer Temperatur von 500^0 entspricht, während die übrigen Oszillatoren sich in vollständiger Ruhe befänden. — Schwerwiegender als die Eigentümlichkeit dieser Vorstellung ist der Umstand, daß die Betrachtungen in sich nicht ganz widerspruchsfrei sind. Hier sei nur auf einen Punkt hingewiesen: der bereits erwähnten elektrodynamischen Formel, die die Strahlungsdichte mit der Oszillatorenenergie verbindet, liegen die Maxwellschen Gleichungen und daher die Annahme einer kontinuierlichen Energieübertragung zugrunde, die mit der Einführung der Energiequanten unvereinbar erscheint. Einen großen Teil der Widersprüche beseitigt Planck neuerdings[2]) durch die Hypothese: Die Energie wird von den Oszillatoren kontinuierlich absorbiert, und nur diskontinuierlich (in Quanten) emittiert. Die Berechnung führt zu einer Formel, die sich von (1) nur um ein additives konstantes Glied unterscheidet, und für das folgende mit (1) zu identifizieren ist, da sich ein derartiges additives Glied physikalisch nicht bemerkbar macht.

Trotzdem kann man die theoretische Grundlage der Quantentheorie noch nicht als vollständig gesichert ansehen, und die Möglichkeit einer Begründung der Gl. (1) auf eine andere Weise als durch Quanten, muß daher im Auge behalten werden. Insbesondere ist die physikalische Bedeutung des elementaren Wirkungsquantums h noch nicht hinreichend

1) Phys. Zeitschr. **12**, 1062, 1911.
2) Verh. d. D. phys. Ges. **13**, 138, 1911.

geklärt, obgleich gerade die neueste Forschung diesem Ziel erfolgreich nachzugehen scheint [1]). Bei dieser Sachlage wird man geneigt sein, die Ansicht Nernsts [26] (S. 274) zu teilen und die Quantentheorie zunächst noch als eine Rechnungsregel anzusehen, die aber infolge ihrer Fruchtbarkeit und vielseitigen Anwendbarkeit für die experimentelle Forschung von größter Bedeutung ist.

2. Anwendung der Quantenhypothese auf den Energieinhalt fester Körper.

Das Dulong-Petitsche Gesetz, die Aussage, daß die Atomwärme eines festen Körpers ca. 6 cal beträgt, folgt direkt aus dem Satz von der gleichmäßigen Energieverteilung. Es ergibt sich nämlich, daß in den Schwingungen eines Grammatoms im Mittel $^3/_2\,R$ cal kinetische Energie enthalten ist und daß die potentielle Energie ebenso groß ist, daß also die Gesamtenergie $3R$ ausmacht [2]). Eine exakte Bestätigung dieser Zahl ist indessen nur zu erwarten, wenn die Atome reine Sinusschwingungen ausführen, Abweichungen vom Werte $3R$ könnte man daher geneigt sein, durch Unreinheit der Sinusschwingungen zu erklären. In der Tat steht nichts im Wege, bei höheren Temperaturen an eine gegenseitige Beeinflussung der Atome (infolge der Größe der Elongationen zu denken) und könnte daher hier andere Werte als $3R$ für die Atomwärme erwarten. Bei hinreichend tiefen Temperaturen müssen indessen die Schwingungen wegen der Kleinheit der Elongationen schließlich rein sinusförmig werden, hier müßte daher das Dulong-Petitsche Gesetz vollständig exakt gelten. Eine Erklärung der seit lange bekannten Abweichungen bei tiefen Temperaturen vom Dulong-Petitschen Gesetz, die zunächst bei Elementen von niedrigem Atomgewicht und hohem Schmelzpunkt hervortraten, ist daher auf diesem Wege ausgeschlossen. Ein Weiterkommen war nur möglich durch die Einführung einer prinzipiell neuen Hypothese.

Es war das Verdienst Einsteins [8], diesen Schritt getan zu haben, indem er die Plancksche Theorie auf die gesamte Wärmebewegung in den festen Körpern anwandte.

Bei einer Reihe von Substanzen kannte man das Vorhandensein ultraroter Eigenschwingungen; indem man sich entschloß, diese mit

---

1) So ist kürzlich von Sommerfeld (Sitzungsber. d. Bayr. Akademie **1911**, 1) gezeigt worden, daß das Wirkungsquantum auch bei nichtperiodischen atomaren Vorgängen eine Rolle spielt.

2) Einen Beweis hierfür gibt u. a. Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie, 6. Aufl., 1909, S. 245.

den Wärmeschwingungen elektrisch geladener Atome zu identifizieren, bedurfte es zur Übertragung der Strahlungsformel auf den Energieinhalt von Körpern, die aus elektrisch geladenen Atomen (z. B. Salzen) bestehen, keiner Neuannahmen. Es war indessen von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß jene Gleichung auch für unelektrische Schwingungen ihre Gültigkeit behielt, doch mußte diese Frage zunächst offen bleiben und konnte nur durch experimentelles Material beantwortet werden. Bei einfach gebauten, z. B. nur aus einer Atomart bestehenden Körpern, kann man annehmen, sämtliche Atome besäßen angenähert die gleiche Schwingungszahl ν. Man kann dann die Energie sämtlicher Atome eines Grammatoms einfach zusammenfassen, indem man (1) mit N multipliziert. Ersetzt man ferner h durch $\frac{R\beta}{N}$[1], und berücksichtigt, daß der Planck-sche Resonator nur zwei Freiheitsgrade besitzt, während den Atomschwingungen sechs Freiheitsgrade zuzuschreiben sind, so erhält man:

$$E = \frac{3R\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}. \tag{1a}$$

Der Differentialquotient dieses Ausdruckes ist nun gleich der Atomwärme bei konstantem Volumen (C_v), so daß folgt:

$$C_v = 3R\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}. \tag{2}$$

Eine Darstellung dieser Kurve ist in Fig. 7 (untere Kurve) gegeben. Ist nun der Körper aus verschiedenartigen Oszillatoren zusammengesetzt, so hat man in (2) verschiedene ν-Werte einzusetzen und C_v durch Summierung der verschiedenen Ausdrücke zu bilden. Neuerdings [41] ist von Einstein die Annahme, die einzelnen Oszillatoren führten angenähert monochromatische Schwingungen aus, aufgegeben worden; durch die gegenseitigen Beeinflussungen der benachbarten Atome seien die Schwingungen so stark gedämpft, daß von einer ausgesprochenen Eigenschwingung nicht mehr die Rede sein könnte. Sollte sich diese Annahme bestätigen, so wäre natürlich die rechte Seite von (2) nicht mit C_v zu identifizieren, sondern es müßte zuvor eine Summation (Integration) über die gesamte Breite der Schwingungsbande stattfinden. Doch lassen sich gegen diese Anschauung Einsteins einige Einwände geltend machen (vgl. den übernächsten Abschnitt).

---

1) Die universelle Konstante β hat den Wert: $4{,}865 \cdot 10^{-11}$.

3. Ableitung der Grundformel.

Gleichung (1) beruht zunächst auf zwei Grundannahmen:

1. der Quantenhypothese,
2. der Annahme einer rein zufälligen Verteilung der Energiequanten auf die Oszillatoren.

Die mathematische Ableitung der Gleichung aus diesen Voraussetzungen ist auf verschiedene Weise möglich. Durch besondere Einfachheit und Anschaulichkeit zeichnet sich ein Beweis aus, der bereits von dem Maxwellschen Verteilungsgesetz ausgeht und der von Nernst [26] (sowie ähnlich bereits von Einstein [8]) angegeben wurde. Zu den beiden obigen Annahmen tritt nun nachträglich noch die Einführung des elementaren Wirkungsquantums, d. h. die Zerlegung des Energiequantums in das Produkt $h\nu$. Auf die bereits erwähnte Zurückführung dieser Zerlegung auf das Prinzip der kleinsten Wirkung soll im folgenden nicht eingegangen werden.

Faßt man (nach Nernst) die beiden in einer Ebene liegenden Geschwindigkeitskomponenten u und v eines schwingenden Atoms zusammen, so beträgt nach dem Verteilungsgesetz die Anzahl dN' der Atome, deren Geschwindigkeiten zwischen u und du, sowie zwischen v und dv liegen:

$$dN' = N_0 A e^{-\frac{u^2+v^2}{\alpha^2}} du \cdot dv.$$

Durch Einführung von Polarkoordinaten und Integration über den Kreis erhält man die Anzahl dN der Atome, deren Geschwindigkeitsresultante (in einer Ebene) zwischen r und $r + dr$ liegt:

$$dN = N_0 A' e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} r\,dr.$$

Wird nun statt r die kinetische Energie $E = \frac{m r^2}{2}$ und $\alpha^2 = E_0$ eingesetzt ($dE \backsim r\,dr$) und die Integration ausgeführt, so erhält man die Gleichung:

$$N = N_0 \left(1 - e^{-\frac{E}{E_0}}\right) \tag{3}$$

oder

$$E = E_0 \ln \frac{N}{N_0 - N}, \tag{3a}$$

wo die Integrationskonstanten so bestimmt sind, daß

für $E = 0$ $\quad N = 0$

$E = \infty$ $\quad N = N_0$ wird.

Gleichung (3), die durch Fig. 1 veranschaulicht wird, gibt daher an, welche kinetische Energie E das Nte Atom besitzt, wobei man

sich sämtliche Atome nach der Größe ihres Energieinhaltes geordnet zu denken hat.

Die Energie sämtlicher Atome erhält man durch Integration des Ausdrucks $E\,dN$, in welchem E durch die rechte Seite von (3a) zu ersetzen ist; sie beträgt $N_0 E_0$. E_0 bedeutet daher die mittlere kinetische Energie des betrachteten zweidimensionalen Oszillators und ist nach der klassischen kinetischen Theorie gleich $\frac{RT}{N_0}$ zu setzen.

Führt man nunmehr die Energiequanten ein, so kann man E nicht mehr mit N als kontinuierlich veränderlich ansehen. Jetzt besitzt eine

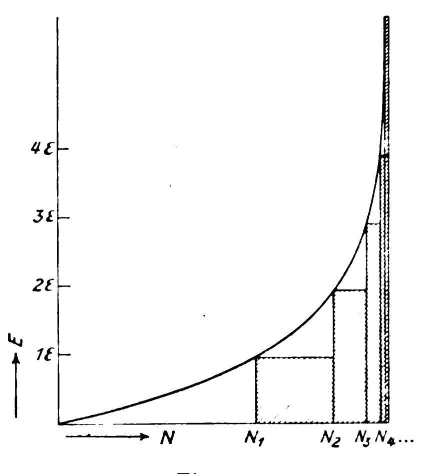


Fig. 1.

Anzahl Atome die Energie 0, eine weitere Anzahl die Energie ε, andere die Energie 2ε usw. Wie groß die Anzahl der Atome ist, denen die Energie 0, ε, 2ε usw. zukommt, ist aus Fig. 1 ohne weiteres zu ersehen.

Die Anzahl Atome mit der

Energie		
0	beträgt	$N_\varepsilon - 0$,
ε		$N_{2\varepsilon} - N_\varepsilon$,
2ε		$N_{3\varepsilon} - N_{2\varepsilon}$ usw.,

indem der Index anzeigt, daß ε, 2ε, 3ε usw. in Gleichung (3) für E einzusetzen ist. Die Energie sämtlicher Atome ergibt sich dann durch eine einfache Summierung, sie ist gleich dem Inhalt der schraffierten Fläche in Fig. 1:

$$E = \varepsilon\,(N_{2\varepsilon} - N_\varepsilon) + 2\,\varepsilon\,(N_{3\varepsilon} - N_{2\varepsilon}) + \cdots$$

Hierauf setzt man für $N_\varepsilon \cdot N_{2\varepsilon}$ .. die entsprechenden Werte aus (3) ein, summiert die entstehende geometrische Reihe, und führt ν ein. Schließlich ist zu beachten, daß bei der bisherigen Berechnung nur zwei Freiheitsgrade berücksichtigt wurden, während ein schwingendes Atom sechs Freiheitsgrade besitzt; es muß daher noch eine Multiplikation mit dem Faktor 3 vorgenommen werden. So erhält man für die Gesamtenergie eines Grammatoms:

$$E = \frac{3\,\varepsilon\,N_0}{e^{\frac{\varepsilon}{E_0}} - 1} = 3\,R\,\frac{\beta\,\nu}{e^{\frac{\beta\,\nu}{T}} - 1}\,.$$

Der Beweis Nernsts scheint zunächst ein willkürliches Element zu enthalten, in dem ein Gebilde von zwei Freiheitsgraden den Ausgangspunkt bildet, während die Benutzung einer anderen Anzahl Freiheitsgrade ebenso berechtigt oder sogar wahrscheinlicher erscheint. Indessen überzeugt man sich leicht, daß die Endformel von der Anzahl der im Beweise benutzten Freiheitsgrade unabhängig sein muß. Denn die Energiequanten verteilen sich in rein zufälliger Weise auf die einzelnen Oszillatoren; die Art der Gruppierung derselben (im Raum oder auf einer Fläche) darf das Ergebnis nicht ändern.

4. Berechnung der Eigenfrequenzen schwingender Atome.

Wäre nicht die Möglichkeit vorhanden, in Gleichung (1) und (2) die Schwingungszahl ν nach irgendeiner unabhängigen Methode zu bestimmen, so würde dieser Größe nur der Charakter eines in jedem Einzelfall empirisch zu bestimmenden Parameters zukommen. Es ist daher von großer Bedeutung, daß ν sich außer durch den Energieinhalt (Gleichung (1) bzw. (2)) auf drei weiteren, voneinander durchaus verschiedenen Wegen ermitteln läßt. Die Übereinstimmung der nach den (insgesamt) vier Methoden berechneten ν-Werte untereinander ist zwar keineswegs vollkommen, aber doch so weitgehend, daß die Richtigkeit der den einzelnen Berechnungsarten zugrunde liegenden Vorstellungen wohl außer Zweifel steht. Die Tatsache, daß ν sich aus thermischen Eigenschaften quantitativ mit guter Annäherung bestimmen läßt, ist von ähnlicher Tragweite und Beweiskraft für die Richtigkeit der Gleichung (1), wie die Möglichkeit der Berechnung der Zahl N aus Strahlungskonstanten.

Durch direkte Messungen lassen sich die Eigenfrequenzen der Atome feststellen, sobald dieselben eine elektrische Ladung tragen. Denn dann machen sich jene Schwingungen durch bestimmte elektromagnetische Wellen bemerkbar, die sie emittieren und für die sie ein

besonders ausgeprägtes Absorptions- und Reflexionsvermögen besitzen. Bei Körpern, die freie Elektronen in größerer Anzahl enthalten, ist selbstverständlich ein derartiger Nachweis der Atomschwingungen nicht möglich. Bereits seit längerer Zeit sind aber bei einer Anzahl von Salzen auffallende Emissions- bzw. Absorptions- und Reflexionsmaxima im Gebiete des ultraroten Spektrums beobachtet worden, die als Reststrahlen bezeichnet wurden. Bei zweiatomigen Salzen wurden in der Regel zwei scharfe voneinander getrennte Maxima nachgewiesen, offenbar ist ein jedes derartige Maximum durch eine bestimmte Atomart bedingt. Salze mit mehr als zwei Atomen im Molekül zeigten drei oder mehr Emissionsmaxima. Von den neueren Veröffentlichungen auf diesem Gebiet seien an dieser Stelle nur die von Rubens [42] und Hollnagel [43] hervorgehoben.

Es steht nun nichts im Wege, diese optisch nachweisbaren Schwingungen mit den Wärmeschwingungen der Atome zu identifizieren, d. h. die optisch gefundenen ν-Werte in (2) direkt einzusetzen. Benutzt man (2), wie S. 498 angegeben, und berechnet mittelst der aus den Reststrahlen erhaltenen ν-Werte die spezifische Wärme, so gelangt man bereits zu Zahlen, die der Größenordnung nach ziemlich gut mit den beobachteten übereinstimmen. Ersetzt man aber Gleichung (2), die den tatsächlichen Temperaturverlauf der spezifischen Wärme nur mangelhaft wiedergibt, durch eine zwar bisher nur auf empirischer Grundlage beruhenden Gleichung (5), die dem beobachteten Temperaturverlauf ausgezeichnet entspricht, so fallen gleichzeitig die thermischen und optischen ν-Werte vollständig zusammen. Da sich nach (5) ν nicht sehr exakt berechnen läßt, ist es günstiger mittels der optischen ν-Werte C_v zu berechnen. Es sei bereits hier auf Tabelle 1, S. 505 hingewiesen, die zeigt, daß das Einsetzen der optischen ν-Werte in (5) in der Tat quantitativ bei jeder Temperatur die richtige Molekularwärme ergibt.

Der Befund, daß in einer großen Anzahl von Fällen die Atome in der festen Materie eine elektrische Ladung tragen, ist indessen nicht auf sämtliche Körper zu verallgemeinern. So besitzt, wie Reinkober [44] zeigte, der Diamant keine Reflexionsmaxima im ultraroten Gebiet, die man sich durch Eigenschwingungen der Atome entstanden denken könnte. Da nun die Atomwärme des Diamants genau den gleichen Temperaturverlauf zeigt, wie Körper mit geladenen Atomen, z. B. Sylvin, Steinsalz usw., so entscheidet sich eine früher (S. 498) zunächst offen gelassene Frage dahin, daß die theoretischen Grundlagen der Gleichungen des Energieinhalts für elektrische

und unelektrische Schwingungen in gleicher Weise gelten. Der Untersuchung Reinkobers ist fernerhin das für das vorliegende Problem gleichfalls interessante Ergebnis zu entnehmen, daß die (optischen) Eigenschwingungen des amorphen Quarzes (Quarzglas) erheblich weniger monochromatisch sind, als die des kristallisierten Quarzes.

Weiterhin gelangt man von einfachen mechanischen Betrachtungen ausgehend zu zwei Methoden zur Ermittelung der Eigenfrequenz. Dieselben sind weniger direkt, als die optische und führen zu keiner so guten Übereinstimmung mit den thermischen ν-Werten; zur Ergänzung der anderen Verfahren sind sie indessen wertvoll, insbesondere in solchen Fällen, wo man, sei es infolge der Anwesenheit freier Elektronen, sei es infolge elektrischer Neutralität der Atome, ν optisch nicht bestimmen kann. Für die Molekularkinetik beanspruchen diese Berechnungen an sich hervorragendes Interesse.

Nimmt man an, ein schwingendes Atom würde stets durch eine konstante, der Entfernung aus der Ruhelage proportionale Kraft dorthin zurückgezogen, so kann man auf das Atom die gewöhnliche Pendelgleichung anwenden, nach der $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\text{Direktionskraft}}{\text{Masse}}}$ ist. Da die Masse aus dem Atomgewicht ohne weiteres zu erhalten ist, handelt es sich in erster Linie um die Berechnung der Direktionskraft (K). Hierfür bestehen z. Z. zwei Möglichkeiten.

Am naheliegendsten ist es vielleicht, die Kräfte, die die Atome in ihre Ruhelage zurückstoßen, mit denen zu identifizieren, die sich makroskopisch bei den elastischen Formveränderungen der Körper geltend machen. Danach würde z. B. bei einem aus nur einer Atomart bestehenden Körper die Kraft, die sich der allseitigen Kompression entgegensetzt, die also der Verkleinerung sämtlicher Atomabstände entgegenwirkt, nur auf ein Atom umzurechnen sein, um jene Direktionskraft zu erhalten. Denn eine Entfernung eines Atoms aus seiner Ruhelage ist stets mit einer Annäherung an die eine Hälfte und einer Entfernung von der anderen Hälfte der Nachbarmoleküle verknüpft, beide Änderungen des Abstands wirken im gleichen Sinne. Verfolgt man diesen Gedanken quantitativ, so gelangt man nach Einstein [40] zu der Formel:

$$\nu = 2{,}8 \cdot 10^7 M^{-1/3} \varrho^{-1/6} K^{-1/2}, \qquad (3)$$

in welcher M das Atomgewicht, ϱ die Dichte, K die kubische Kompressibilität bedeuten. Zu ihrer Berechnung waren noch einige speziellere Annahmen über die gegenseitigen Kraftwirkungen der Atome erforderlich. Einstein nimmt z. B. an, daß nur die unmittelbar be-

nachbarten Atome sich gegenseitig beeinflussen, daß jedes Atom 26 derartige Nachbaratome besitzt usw. Doch beeinträchtigen diese Annahmen nur den Wert des numerischen Faktors $2{,}8 \cdot 10^7$ und auch diesen nur verhältnismäßig geringfügig. Berücksichtigt man nach einer neueren Untersuchung Einsteins [41], daß die Nachbaratome nicht, wie ehedem angenommen, ruhen, sondern selbst Schwingungen vollführen, so kann man die Direktionskraft des einzelnen Atoms nicht mehr als konstant ansehen, dasselbe besitzt dann keine ausgesprochene Eigenfrequenz, sondern schwingt innerhalb eines verhältnismäßig ausgedehnten Bereiches. Die Ableitung dieses Ergebnisses beruht auf der Annahme eines kontinuierlichen Energieaustausches zwischen den benachbarten Atomen, die indessen nicht gerechtfertigt ist, solange man an der Quantentheorie festhält. Das Ergebnis steht ferner mit den Reststrahlenmessungen in Widerspruch, die bereits bei gewöhnlicher Temperatur auf eine ausgeprägte Eigenfrequenz hinweisen. Auch würde nach der Vorstellung Einsteins bei sinkender Temperatur eine ausgesprochene Zunahme der Schärfe der Eigenfrequenz zu erwarten sein, was gleichfalls durch optische Messungen widerlegt wird.

Auf Grund ähnlicher Annahmen wie Einstein hatte bereits vorher Madelung [38] die Eigenfrequenzen einiger Kristallmoleküle aus elastischen Konstanten zu berechnen versucht, er betrachtet indessen nicht die Schwingungen der Moleküle (oder Atome) selbst, sondern sieht ein Molekül als einen einheitlichen Komplex an, in dem die Atome gegeneinander schwingen. So gelangt er für binäre Salze nur zu einer Schwingungszahl, ein Ergebnis, das den optischen Messungen widerspricht.

Einen anderen Weg zur Ermittelung der auf die Atome wirkenden Direktionskraft schlägt F. A. Lindemann [37] ein, indem er zunächst die Größe der Elongationen der Schwingungen feststellt. Da aus der Wärmebewegung die lebendige Kraft des Atoms bei seinem Durchgang durch die Ruhelage $L = \frac{RT}{N}$ bekannt ist, ergibt sich dann eine einfache Beziehung für K:

$$L = \frac{RT}{N} = \int_0^a K x\, dx = \frac{K a^2}{2},$$

wenn a die Elongation bedeutet. Ihre Größe erhält man ohne weiteres aus einer eigentümlichen Vorstellung, die Lindemann über den Schmelzprozeß entwickelt: Im Schmelzpunkt sind die Elongationen der Atome so groß, daß sich dieselben direkt berühren. Sobald sich näm-

lich die Atome berühren, werden sie aus ihrer ursprünglichen Ruhelage verdrängt, und eine feste Anordnung im Raum ist unmöglich, d. h. der feste Körper wird zur Flüssigkeit. Benutzt man daher obige Gleichung für den Schmelzpunkt, so bedarf es nur der Kenntnis des mittleren Abstandes der Atomoberflächen ($2a$), d. h. des mittleren Atomabstandes und Atomdurchmessers. Sieht man zunächst bei sämtlichen einatomigen Körpern das Verhältnis des mittleren Atomabstandes zum Atomdurchmesser als konstant an, so ergibt sich schließlich:

$$\nu = 2{,}8 \cdot 10^{11} \sqrt{\frac{T_s}{M V^{2/3}}}, \tag{4}$$

in dem T_s den Schmelzpunkt, M das Atomgewicht, V das Atomvolumen bedeutet. Der Wert des konstanten Faktors ergibt sich empirisch aus einer Anzahl von Messungen der spezifischen Wärme, aus denen ν nach (6) berechnet wurde. Eine absolute Berechnung des konstanten Faktors (aus der Dielektrizitätskonstante) ermöglicht die Clausius-Mosottische Theorie der Dielektrika; die auf diese Weise gefundenen Zahlen stimmen der Größenordnung nach sehr befriedigend mit dem Wert $2{,}8 \cdot 10^{11}$ überein. Ähnliche Betrachtungen, doch später als Lindemann, stellte Stein [39] an.

Schließlich seien einige nach den verschiedenen Verfahren bestimmte ν-Werte nebeneinandergestellt:

Tabelle 1. Eigenfrequenzen der Atome.

	Aus optischen Messungen (Reststrahlen)	Aus der Atom- bzw. Molekularwärme Gleichung (6)	Nach Gleichung (4)	Nach Gleichung (3)
Al	—	$8{,}3 \cdot 10^{12}$	$7{,}6 \cdot 10^{12}$	$6{,}7 \cdot 10^{12}$
Cu	—	$6{,}6 \cdot 10^{12}$	$6{,}8 \cdot 10^{12}$	$5{,}7 \cdot 10^{12}$
Zn	—	$4{,}8 \cdot 10^{12}$	$4{,}4 \cdot 10^{12}$	$3{,}8 \cdot 10^{12}$
Ag	—	$4{,}5 \cdot 10^{12}$	$4{,}4 \cdot 10^{12}$	$4{,}1 \cdot 10^{12}$
Pb	—	$1{,}9 \cdot 10^{12}$	$1{,}8 \cdot 10^{12}$	$2{,}2 \cdot 10^{12}$
Diamant	—	$40{,}0 \cdot 10^{12}$	$32{,}5 \cdot 10^{12}$	—
NaCl	$5{,}6$ u. $6{,}4 \cdot 10^{12}$	$6{,}0 \cdot 10^{12}$	$7{,}2 \cdot 10^{12}$	$3{,}7$ u. $4{,}2 \cdot 10^{12}$
KCl	$4{,}3$ u. $4{,}8 \cdot 10^{12}$	$4{,}5 \cdot 10^{12}$	$5{,}6 \cdot 10^{12}$	$3{,}3$ u. $3{,}4 \cdot 10^{12}$
KBr	$3{,}5$ u. $4{,}0 \cdot 10^{12}$	$3{,}7 \cdot 10^{12}$	$4{,}2 \cdot 10^{12}$	$2{,}0$ u. $2{,}6 \cdot 10^{12}$

Reihe I und II fallen, worauf bereits hingewiesen wurde, praktisch zusammen, aber auch die Übereinstimmung der übrigen Reihen, insbesondere bei den Metallen, ist befriedigend, sie ist keinesfalls schlechter,

als man sie sonst bei Berechnungen molekularer Eigenschaften zu finden pflegt. Auffallend ist, daß die Methode Lindemanns (Reihe III), die ursprünglich nur für einatomige Körper gedacht ist, sich mit gutem Erfolg auch auf mehratomige anwenden läßt. Die ursprünglich auch nur für einatomige Körper geltende Formel Einsteins (Reihe IV) führt gerade hier zu weniger guten Resultaten, obgleich man von vornherein wohl eher eine Verallgemeinerung der Einsteinschen, als der Lindemannschen Berechnungsart erwartet hätte.

5. Berechnung verschiedener thermischer Eigenschaften.

Der Verlauf der Energie-Temperaturkurve — in diesem Punkte stimmt die theoretische Formel (1) mit den Messungen überein — ist derart, daß bereits vor dem absoluten Nullpunkte $\left(\frac{\beta \nu}{T} = \infty\right)$ die Energie von der Temperatur praktisch unabhängig wird, jeder Körper zeigt daher bei hinreichend kleinen T-Werten das gleiche Verhalten bei T_0 und etwa $2\,T_0$. Da nun die Energie des Körpers als ein Maß für dessen Temperatur gelten muß — wenn auch der Zusammenhang zwischen beiden Größen nach der Quantentheorie weniger einfach als nach der klassischen Theorie ist —, so bedeutet eine Unabhängigkeit der Energie von der (etwa gasthermometrisch gemessenen) Temperatur für den Körper das gleiche wie ein Aufhören des Temperaturbegriffes. Dieses tritt nun offenbar stets bei den tiefsten Temperaturen ein, daher läßt sich der Satz, wie folgt, formulieren: Feste Körper erreichen ihren absoluten thermischen Nullpunkt (Ruhezustand sämtlicher Moleküle) sehr nahe bereits bei endlichen Temperaturen des gewöhnlichen Temperaturmaßes. Es liegt nahe, hieraus den Schluß zu ziehen, daß bei den tiefsten Temperaturen auch die sämtlichen übrigen thermischen, sowohl physikalische (Kompressibilität, Volumausdehnung), als auch chemische (freie Energie) Eigenschaften fester Körper von der Temperatur unabhängig werden müssen. Ein exakter mathematischer Beweis dieses Satzes liegt zwar z. Z. noch nicht vor, doch besitzt derselbe vom physikalischen Standpunkt eine so große Wahrscheinlichkeit, daß er im folgenden als richtig angenommen werden soll. Nach ihm gilt daher für die freie Energie A: $\lim\limits_{T=0} \frac{dA}{dT} = 0$, eine Gleichung, die im Verein mit der aus (2) folgenden Gleichung $\lim\limits_{T=0} \frac{dE}{dT} = 0$ die These des Nernstschen Wärmesatzes bildet. Dieser ergibt sich

somit als eine einfache Folgerung der der Formel (1) zugrunde liegenden Vorstellungen.

Von hier aus kann man nun ohne besondere Schwierigkeiten Aufschluß über den Verlauf einiger Eigenschaften bei höheren Temperaturen durch einfache thermodynamische Formeln erhalten. Für die Entropie S gilt nämlich:

$$S = \int_0^T \frac{1}{T} C_p \, dT.$$

Zu diesem Ausdrucke würde an sich noch eine unbestimmte additive Konstante treten, doch ist diese, da $S = \frac{dA}{dT}$ und $\frac{dA}{dT}$ für $T = 0$ verschwindet, gleich null zu setzen. Für die thermische Ausdehnung erhält man nun:

$$\frac{\partial v}{dT} = -\frac{\partial S}{\partial p} = -\int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial C_p}{\partial p} \, dT.$$

Setzt man $C_p = F\left(\frac{\nu}{T}\right)$, wobei ν als ein vom Druck abhängiger Parameter anzusehen ist, so ist

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{1}{\nu} \frac{\partial C_p}{\partial T} \frac{\partial \nu}{\partial p}$$

und

$$\frac{\partial v}{\partial T} = -\frac{1}{\nu} \frac{\partial \nu}{\partial p} C_p,$$

d. h. der thermische Ausdehnungskoeffizient zeigt den gleichen Temperaturverlauf wie C_p. Diesen Satz hatte Grüneisen [9] bereits vor einiger Zeit auf empirischem Wege gefunden. Da übrigens in der Ableitung einige vereinfachende Annahmen enthalten sind, gilt er insbesondere bei höheren Temperaturen vermutlich nicht völlig exakt, worauf Grüneisen ebenfalls hinweist [34].

Auch für die Kompressibilität läßt sich nach Grüneisen [34] aus der Beziehung: $\frac{\partial v}{\partial T} = \text{const}\, C_p$ und der thermodynamischen Formel $\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ eine bei allen Temperaturen geltende Differentialgleichung ableiten. Für die übrigen Elastizitätskoeffizienten ist die Berechnung schwieriger und bisher noch nicht durchgeführt.

Der Temperaturverlauf der freien Energie A ist durch die

Differentialgleichung $E - A = T \frac{dA}{dT}$ definiert. Unter Berücksichtigung von (1) und $\lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = 0$ erhält man für feste Körper [35]:

$$A = Q^0 - 3R\beta\nu + 3RT\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right),$$

in dem Q^0 die bei chemischen Umsetzungen zutage tretende nichtthermische Energie bedeutet, um die übrigens bei Betrachtung chemischer Umsetzungen auch Gleichung (1) zu vermehren ist.

So führt die Quantentheorie bei einer Reihe von Eigenschaften der festen Körper erheblich weiter, als es die thermodynamischen Formeln allein vermochten. Im allgemeinen ist dieser Fortschritt darauf zurückzuführen, daß durch die Quantentheorie der Zustand des Körpers in der Nähe des absoluten Nullpunktes bestimmt ist (Aufhören des Temperaturbegriffes usw.), wodurch man einen Aufschluß über die Größe einer wichtigen, thermodynamisch unbestimmten (Integrations-)Konstanten gewinnt.

6. Berechnung der Differenz $C_p - C_v$.

Thermodynamisch gilt die Beziehung:

$$C_p - C_v = T\frac{9\alpha^2 V}{K}, \tag{5}$$

wobei α den linearen Ausdehnungskoeffizienten, V das Atomvolumen, K die Kompressibilität bedeutet. Bei Zimmertemperatur ist für eine große Anzahl von Substanzen α und K bereits bekannt, so daß man $C_p - C_v$ ohne weiteres berechnen kann [9]. Für andere Temperaturen liegen weniger Versuchsdaten vor; da indessen die Differenz $C_p - C_v$ bei der Mehrzahl der festen Körper (außer bei hohen Temperaturen und in der Nähe ihres Schmelzpunktes) weniger als 5 Proz. in bezug auf C_p ausmacht, genügt es, dieselbe durch eine Näherungsformel mit Hilfe anderer physikalischer Größen auszudrücken. Vereinigt man nach Nernst und Lindemann [30] Gleichung (3) und (4), so folgt zunächst: $\frac{V}{K} \sim T_s$. Ferner ist nach Mie $\frac{3\alpha V}{K C_v}$ gleich einer universellen Konstanten. Diese Beziehung ist zwar theoretisch unter Annahme der Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes abgeleitet, doch ist seine, wenn auch nur sehr angenäherte Richtigkeit von Grüneisen, gezeigt worden. Eliminiert man mittels dieser Beziehungen auf der rechten Seite von (5) α, V und K und ersetzt schließlich hier C_v durch C_p, so folgt:

$$C_p - C_v = C_p{}^2 \frac{T}{T_s} A_0 , \qquad (5\,a)$$

wobei A_0 eine universelle Konstante bedeutet, die etwa den Wert 0,0214 besitzt. Die folgende Tabelle (2) zeigt, daß (5a) in der Tat eine vermutlich für viele Zwecke hinreichende Annäherung an den exakten Wert ermöglicht. Ist $C_p - C_v$ bei einer Temperatur nach (5) bekannt, so kann man A_0 in (5a) für jede Substanz besonders feststellen, so daß (5a) nur zur Darstellung des Temperaturverlaufes von $C_p - C_v$ benutzt wird.

Tabelle 2. $C_p - C_v$.

	Al	*Cu*	*Ag*	*Pb*	*Pt*	*Na Cl*	*K Cl*
Nach (5) (exakt) . . .	0,042	0,025	0,047	0,055	0,019	0,051	0,038
Nach (5a) (angenähert) .	0,040	0,027	0,032	0,068	0,019	0,036	0,039

Eine noch rohere Näherungsgleichung erhält man, indem man $C_p{}^2 \sim \sqrt{T}$ setzt, so daß

$$C_p - C_v = a\, T^{3/2} \qquad (5\,b)$$

wird. Ein Korrektionsglied von der Gestalt $a\, T^{3/2}$ hatten bereits Magnus und Lindemann eingeführt [18].

7. Metalle und ferromagnetische Körper.

Wiederholt wurde die Vermutung ausgesprochen, daß Metalle im allgemeinen eine höhere Atomwärme besitzen sollten, als Nichtmetalle, da dort die freien Elektronen einen Beitrag zum Wärmeinhalt liefern müßten. Noch vor kurzem wurde dieser Standpunkt von J. Koenigsberger [29] vertreten. Nach den neuesten Beobachtungen läßt er sich indessen nicht mehr aufrecht erhalten; vergleicht man z. B. Tabelle 4 mit Tabelle 7, so erkennt man, daß die Atomwärme in beiden Fällen quantitativ genau den gleichen Verlauf hat. Die freien Elektronen im Metall, deren Anzahl zweifellos von der gleichen Größenordnung wie die der Atome ist, besitzen somit keine merkliche Wärmekapazität. Die bisherige Annahme einer weitgehenden Analogie zwischen freien Elektronen und einem einatomigen Gas ist daher nunmehr schwerlich aufrecht zu erhalten.

Eine Ausnahmestellung nehmen dagegen die ferromagnetischen Körper ein. Bereits Pionchon wies (1887) darauf hin, daß diese Substanzen im Verlauf ihrer spezifischen Wärme Anomalien besitzen, daß z. B. die spezifische Wärme des Eisens etwas oberhalb 700° ein deutliches Maximum besitzt. Der zunächst ausgesprochenen und

lange aufrecht erhaltenen Vermutung, daß es sich hier um die Umwandlungswärme zweier Modifikationen handle, ließ sich entgegenhalten, daß eine Umwandlungswärme sich nur in einem Punkte, nicht innerhalb eines verhältnismäßig weiten Temperaturintervalles geltend machen darf. Zwar schien die Tatsache, daß das Eisen in der Nähe des Maximums seiner spezifischen Wärme seinen spontanen Magnetismus verliert (sog. Curiepunkt), die Modifikationstheorie zunächst zu stützen, doch lassen sich nach P. Weiß [10] beide Erscheinungen erheblich einfacher erklären durch die Annahme, daß bei der Temperatursteigerung zur Vernichtung des Ferromagnetismus Arbeit geleistet werden muß.

Zur quantitativen Durchführung dieses Gedankens bedurfte es indessen noch einer Hilfshypothese; eine solche stellte P. Weiß auf durch die Annahme eines magnetischen Molekularfeldes bei ferromagnetischen Körpern. Dieselbe erweist sich übrigens als brauchbar keineswegs allein zur Darstellung der magnetisch-thermischen, sondern auch verschiedener anderer magnetischer Erscheinungen. Nach ihr befindet sich das einzelne Molekül eines ferromagnetischen Körpers in einem starken Magnetfeld, das von den umgebenden Molekülen herrührt. Das Molekularfeld existiert stets in den kleinsten Teilen, wenn es sich auch infolge der unregelmäßig kristallinischen Struktur äußerlich durch spontanen Magnetismus nicht immer bemerkbar macht. Indessen gelingt es, durch starke äußere Kräfte jene kleinen Kristalle parallel zu richten, so daß die Wirkung des Molekularfeldes hervortreten kann. Daher ist der Sättigungswert J des Magnetismus als ein Maß für die Stärke des Molekularfeldes zu betrachten; Weiß setzt einfach das Molekularfeld $H_m = \frac{NJ}{D}$. Hierin bedeutet D die Dichte, N einen Proportionalitätsfaktor, der sich auf Grund der Theorie von Weiß aus anderen magnetischen Daten (Curiepunkt, Curiesche Konstante) ermitteln läßt. Bei hinreichend tiefen Temperaturen besitzt das Molekularfeld eine sehr erhebliche Größe; z. B. beträgt es für Eisen bei Zimmertemperatur 6350000 Gauß. Unter Berücksichtigung dieses Molekularfeldes beträgt nun die magnetische Energie der Masseneinheit:

$$E = -\frac{1}{2} H_m \frac{J}{D} = -\frac{1}{2} \frac{NJ^2}{D}.$$

Die gewöhnliche spezifische Wärme erfährt daher einen Zuwachs um $c' = \frac{dE}{dt}$; denn da E bei tiefen Temperaturen negativ ist, aber bei Annäherung an den Curiepunkt sich dem Werte Null nähert, ist

$\frac{dE}{dt}$ und daher auch c' positiv. Setzt man den berechneten Wert für N, sowie die bei den verschiedenen Temperaturen beobachteten Werte für J ein, so zeigt sich in der Tat, daß c' unmittelbar unterhalb des Curiepunktes sein Maximum erreicht. Weiß und Beck [10] berechneten für verschiedene Substanzen c' magnetisch und ermittelten es gleichzeitig empirisch, indem sie die gesamte spezifische Wärme kalorimetrisch maßen und die gewöhnliche spezifische Wärme dann durch ein graphisches Verfahren in Abzug brachten. So ergab sich beim Curiepunkt (Θ) für:

Berechnet (magnetisch):		Gefunden (kalorimetrisch):
	Eisen:	
$c'_\Theta = 0{,}136$		$c'_\Theta = 0{,}113$
$\Theta = 753^0$		$\Theta = 758^0$
	Nickel:	
$c'_\Theta = 0{,}025$		$c'_\Theta = 0{,}027$
$\Theta = 376^0$		$\Theta = 376^0$
	Magnetit:	
$c'_\Theta = 0{,}048$		$c'_\Theta = 0{,}050$
$\Theta = 588^0$		$\Theta = 580^0$

Die Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen c'-Werte ist recht befriedigend; übrigens erweist sich auch der Temperaturverlauf der Größe c' unterhalb des Curiepunktes in beiden Fällen als gleichartig. Es sei indessen darauf hingewiesen, daß nach den Ergebnissen anderer Beobachter [5] c' z. T. erheblich geringer sein würde. Dagegen stimmen die Ergebnisse Weiß' mit denen von Lecher [6], dessen Methode direkt die wahre spezifische Wärme liefert, befriedigend überein. Vermutlich ist gerade beim Eisen die spezifische Wärme sehr vom Material abhängig.

Kinetisch erklärt sich die Anomalie in der spezifischen Wärme der ferromagnetischen Körper dadurch, daß eine zunehmende Wärmebewegung (größere Unordnung in der jeweiligen Lage der Moleküle) das Molekularfeld zerstört. Um aber dieses zu ermöglichen, muß den Molekülen außer der gewöhnlichen thermischen Energie noch ein besonderer Energiebetrag zugeführt werden.

B. Experimentelle Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme.

1. Elektrische Methode.

Mit Hilfe der Mehrzahl der Methoden pflegt man nicht die wahre spezifische Wärme direkt zu bestimmen, sondern die mittlere spezifische

Wärme zwischen zwei mehr oder weniger weit auseinander liegenden Temperaturen. Zwar kann man aus der mittleren spezifischen Wärme die wahre spezifische Wärme berechnen, doch sind die so erhaltenen Werte wenig sicher, oder umgekehrt, um die wahre spezifische Wärme aus der mittleren einigermaßen exakt zu erhalten, muß die Bestimmung der mittleren sehr genau sein. Besonders unsicher ist natürlich die Berechnung der wahren spezifischen Wärme, wenn ihre richtige Temperaturkurve von vornherein unbekannt und man daher auf Interpolationsformeln angewiesen ist. Nachdem sich nun bereits aus älteren Messungen gezeigt hatte, daß die spezifische Wärme bei sinkender Temperatur stark abfällt, daß also z. B. die mittlere spezifische Wärme zwischen 273° und zwei tiefen, voneinander verschiedenen Temperaturen (etwa 20° und 90° abs.) nahezu gleich wird, schien gerade für die Messungen bei tiefen Temperaturen eine direkt die wahre spezifische Wärme liefernde Methode geboten. Ein weiterer für die Verwendung einer derartigen Methode sprechender Grund lag in dem Umstand, daß man auf diese Weise die uns zur Verfügung stehenden Temperaturbäder usw. voll ausnützen kann, also z. B. die spezifische Wärme bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs erhalten kann.

Eine brauchbare, zur Bestimmung der wahren spezifischen Wärme dienende Anordnung beschreibt Nernst [13, 32]: Dem zu messenden Körper, der sich wegen der Wärmeisolation in einem Vakuum befindet, wird die Energie elektrisch zugeführt. Die Temperaturmessung erfolgt durch die Widerstandsbestimmung des gleichzeitig zum Heizen benutzten Drahtes. Eine schematische Gesamtansicht des Apparates bietet Fig. 2, worin K den zu untersuchenden Körper bedeutet. Handelt es sich um die Messung eines Metalles, so verwendet man dasselbe in einer in Fig. 3 angegebenen Gestalt. Der Widerstandsdraht (Platin) ist isoliert auf einem in einen ausgebohrten zylindrischen Teil passenden Dorn aufgewickelt. Übrigens genügt es in der Regel auch, einen massiven Zylinder zu benutzen, den man außen mit dem Draht bewickelt; in gleicher Weise kann man gut leitende Nichtmetalle (Kristalle) behandeln. Andere, schlecht leitende, pulverförmige Substanzen bringt man in ein silbernes Gefäß von der Gestalt Fig. 4 oder (einfacher) Fig. 5, in das man zur Erhöhung des Wärmeausgleichs Wasserstoff einleitet, und das man dicht verlötet.

Die Methode ist allgemein für alle festen Körper anwendbar. Die Genauigkeit der Resultate hängt in hohem Maße von der Güte des Vakuums ab. Bei tiefen Temperaturen arbeitet die Methode besser als bei hohen wegen der leichteren Herstellbarkeit eines guten Vakuums

und der Kleinheit der Strahlung; bei 0° ist sie noch sehr gut anwendbar. Die Präzision des Verfahrens kann ziemlich weit getrieben werden; Nernst strebte nur eine Genauigkeit von ca. $^1/_2$—1 Proz. an, die ohne jede Schwierigkeit zu erzielen ist.

Eine ähnliche Anordnung, wie die vorangehende beschreibt bereits Eucken [11]; auch Gaede [3] bediente sich des gleichen Prinzips, ohne indessen den Versuchskörper durch ein Vakuum zu schützen.

Bei elektrischen Leitern kann man unter geeigneten Bedingungen die Stromwärme direkt in dem zu untersuchenden Körper entwickeln und bedarf daher keines besonderen Heizdrahtes. Läßt man nämlich durch einen Metallstab einen Strom fließen, dessen Enden auf kon-

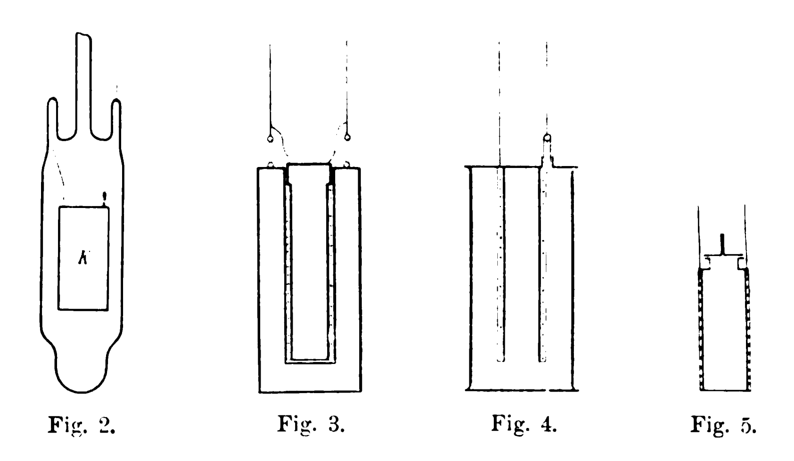


Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

stanter Temperatur gehalten werden, so wird im ersten Augenblick nach dem Stromstoß — wenigstens im mittleren Teil des Stabes — die gesamte Energie zur Temperaturerhöhung des Stabes benutzt. Späterhin fließt ein größerer Bruchteil der Wärme durch die Enden ab und schließlich, im stationären Zustand, wird die gesamte Energie abgeleitet, woraus sich das Prinzip einer Methode zur Messung der Wärmeleitfähigkeit ergibt (Kohlrausch). Durch Beobachtung des Temperaturganges und Extrapolation des Temperaturanstieges auf den Moment des Stromschlusses kann man daher die spezifische Wärme des Stabes ermitteln, wenn die elektrische Energie bekannt ist. Nach diesem Verfahren sind in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt [2] eine Anzahl von Metallen bei 18° und 100° untersucht worden. Die Methode liefert genaue Werte, ist indessen wegen verschiedener Korrektionen, insbesondere wegen des Nachhinkens der Thermoelemente und

des Galvanometers in ihrem Gebrauch nicht einfach. Eine Abänderung ist von Lecher [6] angebracht worden, die insbesondere die Messungen bei hohen Temperaturen ermöglichen soll: Ein M-förmiges Stück des zu untersuchenden Metalles befindet sich in einem elektrischen Ofen. Durch einen Wechselstrom wird das Metall eine kurze Zeit hindurch geheizt; gleichzeitig wird die Temperatursteigerung durch Thermoelemente, die an verschiedenen Punkten angebracht sind, gemessen.

2. Kalorimetrische Methoden.

Die Mehrzahl der in der letzten Zeit ausgeführten Bestimmungen spezifischer Wärmen erfolgte noch kalorimetrisch nach der Mischungsmethode.

Die sich des Wasserkalorimeters bedienenden Autoren bieten im allgemeinen keine besonders zu erwähnenden Neuerungen; unter ihnen sei allein Walter P. White [19] bis [22] hervorgehoben, der sich zur Aufgabe gemacht hat, festzustellen, eine wie große Genauigkeit man bei sorgfältigstem Arbeiten mit Hilfe eines Wasserkalorimeters erreichen kann. White gelangt zu dem Ergebnis, daß man die Korrektion des Temperaturganges durch geeignete Maßregeln mit voller Sicherheit bestimmen kann, so daß hieraus keine merkliche Unsicherheit entsteht. Die einzige ins Gewicht fallende Fehlerquelle liegt in der Temperaturmessung (sie erfolgte bei White durch Thermoelemente). Der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtung konnte auf 0,03 Promille herabgedrückt werden, der systematische, durch die Ungenauigkeit der elektrischen Meßinstrumente bedingte Fehler beträgt 0,1 Promille.

Drei Unvollkommenheiten des Wasserkalorimeters, deren Berücksichtigung, wie gerade die Untersuchungen Whites zeigen, z. T. verhältnismäßig schwierig oder wenigstens umständlich ist, vermeidet ein von Nernst, Koref und F. A. Lindemann [13, 31] beschriebenes Kupferblockkalorimeter. Im Gegensatz zum Wasserkalorimeter bedarf dasselbe keiner besonderen Rührvorrichtung, die durch die Verdampfung und Verspritzung entstehenden Fehler fallen fort, seine Kapazität bleibt stets konstant, so daß eine einmalige oder in längeren Zeitintervallen wiederholte Eichung ausreicht. Schließlich kann man das Kupferblockkalorimeter, was als weiterer Vorteil hervorzuheben ist, auf verschiedene Temperaturen, z. B. -78^0 bringen, was gerade für die Genauigkeit der Bestimmung spezifischer Wärmen bei tiefen Temperaturen von Bedeutung ist.

Ein ca. 400 g schwerer Kupferblock K, die Kalorimetersubstanz,

befindet sich in einem doppelwandigen evakuierten und versilberten Glasgefäß. Die Temperaturmessung erfolgt durch 10 Thermoelemente T (Kupfer-Konstantan); die äußeren Lötstellen liegen in einem Kupferring, der mit dem das ganze Kalorimeter umgebenden Bad in unmittelbarer Berührung ist. Die Apparatur ist außerordentlich handlich (zum Messen der Temperaturdifferenzen bedarf es nur eines Dosengalvanometers mit direkter Ablesung); die Dauer eines Versuchs beträgt 20 bis 30′, die Genauigkeit des geschriebenen Modells beträgt bei voller Ausnutzung der Kapazität (ca. 2—3° Temperaturerhöhung) etwa $^1/_2$ bis 1 Proz.

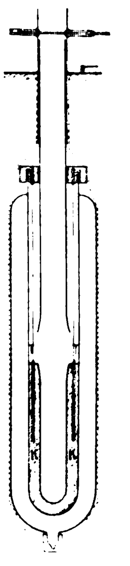


Fig. 6.

Durch Vergrößerung der Dimensionen des Kupferblockes, Verfeinerung der Temperaturmessung usw. läßt sich auch hier die Genauigkeit weitgehend steigern, worüber Herr A. Magnus in einer demnächst erscheinenden Abhandlung zu berichten gedenkt. Ein gut arbeitendes (Genauigkeit 0,5—1 Proz.), auf der Methode von Favre und Silbermann beruhendes Pentankalorimeter beschreibt H. Schottky [12].

Eine größere Anzahl von Messungen wurden mit Hilfe von Kalorimetern ausgeführt, in denen die Wärmekapazität aus der Menge der verdampfenden flüssigen Luft (bzw. O_2 oder H_2) ermittelt wurde [4, 7]. In neuester Zeit wird von Barschall [28] ein Sauerstoffverdampfungs-

kalorimeter beschrieben. Die Untersuchung zeigt, daß man mit Hilfe dieser Methode Zahlen erhalten kann, die, nach den gegenseitigen Abweichungen beurteilt, auf einige Prozente sicher sind. Demgegenüber ist die Apparatur (z. B. in glastechnischer Hinsicht), sowie deren Handhabung verhältnismäßig umständlich. Einen besonderen Vorteil dürfte das Verfahren nicht besitzen, so daß man die Mischungsmethode (etwa das Kupferblockkalorimeter) im allgemeinen vorziehen wird.

Das Eiskalorimeter, das sich durch eine im Vergleich zur Einfachheit der Handhabung große Genauigkeit auszeichnet, wurde auch neuerdings noch mehrfach zur Bestimmung spezifischer Wärmen benutzt [60]. Eine wesentliche Neuerung war nicht anzubringen, nachdem die Apparatur durch Schuller und Wartha, Boys und Dieterici bereits auf einen hohen Grad der Vollkommenheit gebracht war.

Außer des Kalorimeters bedarf es zur Bestimmung der spezifischen Wärmen nach der Mischungsmethode besonderer Vorrichtungen, um den Substanzen die gewünschte Anfangstemperatur zu erteilen. Auf hohe Temperaturen pflegt man die Körper in der Regel mit Hilfe elektrischer Öfen zu bringen, aus denen man sie durch eine geeignete Vorrichtung, z. B. Kippen des ganzen Ofens (A. Magnus [17]), möglichst rasch in das Kalorimeter befördert. White [21] empfiehlt die Wärmekapazität des Ofens durch Umgeben mit einem Bad geschmolzenen Metalles zu erhöhen, wodurch die Temperaturkonstanz des Ofens gesteigert wird.

Zum Abkühlen der Substanz auf tiefe Temperaturen sind verschiedene Apparate [13, 15] beschrieben, die z. T. verhältnismäßig umständlich sind. Häufig reicht ein sehr einfaches Verfahren aus und liefert bei raschem Arbeiten genügend sichere Zahlen [15]: die Substanz befindet sich in einem unten zugeschmolzenen Glasrohr, das zunächst in das Kältebad taucht, und aus dem sie in das Kalorimeter direkt hineingekippt wird. Die Temperaturmessung der Substanz erfolgt in der Regel durch Thermoelemente.

C. Versuchsergebnisse und Schlußfolgerungen.

Zur exakten Feststellung des empirischen Temperaturverlaufes der Molekularwärmen und des Energieinhaltes kommen, wenigstens was die tiefen Temperaturen anlangt, fast ausschließlich die von Nernst und Pollitzer nach der S. 512 skizzierten Methode erhaltenen Beobachtungen in Frage. Während das ältere Material noch nicht sicher zu entscheiden gestattete, ob die Planck-Einsteinsche Formel (2) exakt gilt oder nur in Annäherung, folgt aus den neuesten Beob-

achtungen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs mit voller Sicherheit, daß (2) in keinem untersuchten Falle zutrifft. Ein Beispiel hierfür bietet eine Tabelle, in der die nach (2) mit Hilfe der optisch gemessenen Frequenzen berechneten C_v-Werte für Sylvin den beobachteten gegenüber gestellt werden.

Tabelle 3.

KCl; $\beta\nu = 218$ (nach Rubens und Hollnagel).

T	Atomwärmen	
	beob.	ber.
86	4,36	3,54
52,8	2,80	1,70
30,1	0,98	0,235
22,8	0,58	0,039

Auch wenn man eine andere, als die optisch gemessene Frequenz zugrunde legt, läßt sich keine Übereinstimmung zwischen Beobachtung und berechneter Kurve erzielen; stets zeigt die beobachtete Kurve einen sanfteren Abfall als die berechnete.

Indessen gelang es Nernst und Lindemann [27, 30] eine Formel zu finden, die die gefundenen Werte mit praktisch vollständiger Genauigkeit wiedergibt; dieselbe hat die Gestalt:

$$C_v = \frac{3}{2} R \left[\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2} \right] \tag{6}$$

und ist in Fig. 7 (obere Kurve) graphisch wiedergegeben.

Da experimentell stets C_p bestimmt wird, ist zum Vergleich zwischen Beobachtung und Berechnung (6) um die Differenz $C_p - C_v$ zu vermehren, die nach S. 509 in Annäherung $A\,C_p^2\,T$ beträgt; A ist aus dem Ausdehnungskoeffizienten, der Kompressibilität und C_p bei einer Temperatur zu ermitteln. Die Gegenüberstellung von beobachteter und berechneter Atomwärme führt nunmehr zu folgenden Tabellen (nach [30]):

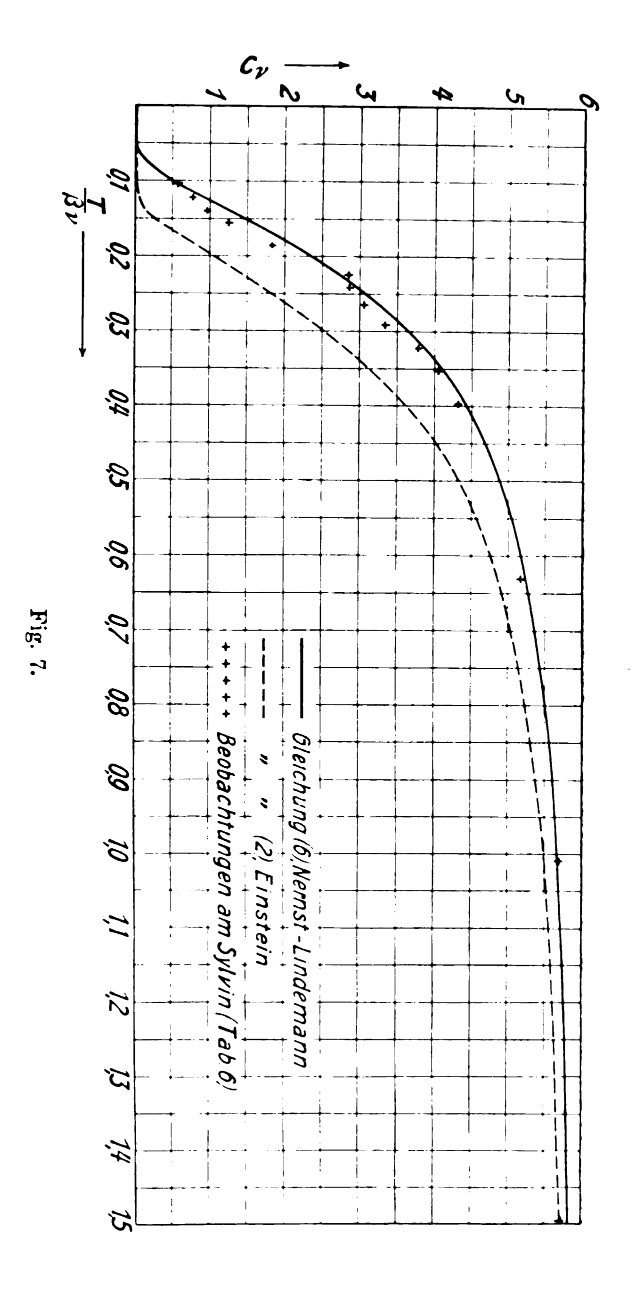

C_ν
$\frac{T}{\beta\nu}$
Gleichung (6) Nernst-Lindemann
" " (2) Einstein
Beobachtungen am Sylvin (Tab 6)

Fig. 7.

Tabelle 4.

Kupfer $\beta\nu = 321$. $A = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$.

T	C_v ber.	C_p ber.	C_p beob.	Beobachter
23,5	0,15	0,15	0,22	Nernst [32]
27,7	0,31	0,31	0,32	"
33,4	0,59	0,59	0,54	"
87,0	3,35	3,37	3,33	"
88,0	3,37	3,39	3,38	"
137	4,60	4,65	4,57	Koref [31]
234	5,42	5,52	5,59	Koref, Schimpff [16, 31]
290	5,60	5,75	5,79	Gaede [3]
323	5,66	5,81	5,90	Bartoli und Stracciati, Schimpff [16]
450	5,81	6,03	6,09	Magnus [17]

Tabelle 5.

Silber $\beta\nu = 221$. $A = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$.

T	C_v ber.	C_p ber.	C_p beob.	Beobachter
35,0	1,59	1,59	1,58	Nernst
39,1	1,92	1,92	1,90	"
42,9	2,22	2,22	2,26	"
45,5	2,43	2,44	2,47	"
51,4	2,81	2,82	2,81	"
53,8	2,97	2,98	2,90	"
77,0	4,07	4,11	4,07	"
100	4,72	4,77	4,86	Koref
200	5,60	5,77	5,78	"
273	5,77	6,02	6,00	Koref, Schimpff
331	5,82	6,12	6,01	Bartoli und Stracciati, Schimpff
535	5,90	6,45	6,46	Magnus
589	5,92	6,57	6,64	"

Tabelle 6 (vgl. auch Fig. 7).

KCl; $\beta\nu = 218$. $A = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$.

T	C_v ber.	C_p ber.	C_p beob.	Beobachter
22,8	0,61	0,61	0,58	Nernst
26,9	0,70	0,70	0,76	"
30,1	1,23	1,23	0,98	"
33,7	1,53	1,53	1,25	"

T	C_v ber.	C_p ber.	C_p beob.	Beobachter
39,0	1,98	1,98	1,83	Nernst
48,3	2,66	2,66	2,85	"
52,8	2,96	2,97	2,80	"
57,6	3,25	3,26	3,06	"
63,2	3,57	3,59	3,96	"
70,0	3,85	3,87	3,79	"
76,6	4,10	4,13	4,11	"
86,0	4,40	4,43	4,36	"
137	5,26	5,33	5,25	Koref
235	5,70	5,86	5,89	"
331	5,83	6,06	6,16	Magnus
416	5,87	6,21	6,36	"
550	5,91	6,36	6,54	"

Tabelle 7.

Diamant; $\beta\nu = 1940$.

T	C_v ber.	C_p ber.	C_p beob.	Beobachter
30	0,000	0,000	0,00	Nernst
42	0,000	0,000	0,00	"
88	0,006	0,006	0,03	"
92	0,009	0,009	0,03	"
205	0,62	0,62	0,62	"
209	0,65	0,65	0,66	"
220	0,74	0,74	0,72	"
222	0,78	0,78	0,76	Weber [1]
232	0,87	0,87	0,86	Koref
243	0,97	0,97	0,95	Dewar [4]
262	1,16	1,16	1,14	Weber
284	1,37	1,37	1,35	"
306	1,59	1,59	1,58	"
331	1,82	1,83	1,84	"
358	2,07	2,08	2,12	"
413	2,53	2,55	2,66	"
1169	5,19	5,41	5,45	"

Bei höheren Temperaturen wurden Beobachtungen der mittleren spezifischen Wärme in die Tabelle eingesetzt, da in diesem Gebiet der Verlauf jener Größe angenähert linear ist und daher mittlere und wahre spezifische Wärme praktisch zusammenfallen. Bei einer Reihe weiterer Substanzen, die von Nernst und Pollitzer genau gemessen wurden, läßt sich gleichfalls der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme

durch (6) wiedergeben[1]; es sind dies: Al ($\beta\nu = 405$), Pb ($\beta\nu = 95$), Hg ($\beta\nu = 97$), Zn ($\beta\nu = 235$), J_2 ($\beta\nu = 98$), $NaCl$ ($\beta\nu = 287$), KBr ($\beta\nu = 77$). Wie ersichtlich, handelt es sich hier durchweg um einfache Körper, die übrigens sämtlich dem regulären Kristallsystem angehören.

Wie genau (6) die Atom- bzw. Molekularwärme der voranstehenden Substanzen wiedergibt, geht aus der Tatsache hervor, daß sich nunmehr das Dulong-Petitsche Gesetz zu verhältnismäßig genauen Atomgewichtsbestimmungen anwenden läßt. Es handelt sich dabei um eine Extrapolation [nach Gleichung (6)] der bei tiefen Temperaturen beobachteten spezifischen Wärme auf den für hohe Temperaturen geltenden Grenzwert $\frac{c_v}{M} = 3R$. Nernst berechnet auf diese Weise das Atomgewicht des Silbers aus dessen spezifischer Wärme; unter Zugrundelegung der vorliegenden Beobachtungen würde sich als wahrscheinlichster Wert $M = 107{,}55$ (statt 107,88) ergeben.

Bei den Salzen KCl, KBr und $NaCl$ kann man, wie bereits (S. 502) erwähnt, statt des hier angegebenen $\beta\nu$-Wertes die beiden optisch ermittelten Zahlen zur Darstellung der beobachteten spezifischen Wärme benutzen. Dieses ist durch die Eigentümlichkeit der Funktion (6) bedingt, daß man selbst für verhältnismäßig beträchtliche Differenzen $\nu_1 = \nu_2$ setzen kann:

$$F(\beta\nu_1) + F(\beta\nu_2) = 2F\left(\beta\frac{\nu_1 + \nu_2}{2}\right).$$

Werden indessen die Unterschiede der ν-Werte zu groß, so muß man $F(\beta\nu)$ für jede Frequenz einzeln berechnen. Ein Fall, in dem die spezifische Wärme einer einfachen (etwa zweiatomigen) Substanz mit mehreren bekannten (nach der optischen Methode) voneinander beträchtlich verschiedenen ν-Werten aus diesen hätte berechnet werden können, liegt zurzeit noch nicht vor. Doch dürfte nichts im Wege stehen, die an den obigen Beispielen erwiesene Gültigkeit von (6) auch für andere binäre Salze anzunehmen und daher die zur Berechnung der spezifischen Wärme erforderlichen ν-Werte für angenähert richtig, also tatsächlichen Atomschwingungen entsprechend anzusehen. Von den genauer untersuchten Körpern gehören hierher: AgJ ($\beta\nu = 70$ und 220), $AgCl$ ($\beta\nu = 110$ und 250), $HgCl$ ($\beta\nu = 93$ und 324), $TlCl$ ($\beta\nu = 96$ und 192).

---

[1] Aus Fig. 7 (obere Kurve) und den angegebenen $\beta\nu$-Werten kann man daher C_v für die hier angeführten Körper für jede (tiefere) Temperatur mit einiger Annäherung entnehmen.

Bei Substanzen mit mehr als drei Atomen im Molekül läßt sich (6) indessen nicht ohne weiteres anwenden, z. B. kann mit ihr die Molekularwärme des Bergkristalls nicht allein durch die Schwingungen der Reststrahlen berechnet werden. Auch die des Kalkspats läßt sich, wie bereits die Messungen Korefs zeigen, nicht mittels der Reststrahlen wiedergeben. Ob in diesen Fällen noch andere als die optisch beobachtbaren Schwingungen vorhanden sind oder ob (6) hier durch eine andere Formel zu ersetzen ist, muß z. Z. noch als unentschieden gelten. Wendet man daher vorläufig (6) auch auf diese Substanzen an unter Hinzuziehung optisch nicht gemessener Frequenzen, so besitzen die so erhaltenen Beziehungen mehr den Charakter von Interpolationsformeln.

Außer den drei- und höheratomigen Salzen sind an dieser Stelle einige Elemente anzuführen, die offenbar auch im festen Zustand polymerisiert sind. Nach Nernst und Pollitzer [36] gilt unter Berücksichtigung des Gliedes für die Ausdehnungsarbeit für die Atom- (bzw. Molekular-)Wärme von:

Graphit: $\frac{1}{10} F(350) + \frac{9}{10} F(1850)$,

Schwefel (rhombisch): $\frac{1}{4} F(74) + \frac{3}{4} F(510)$,

$PbCl_2$: $F(85) + 2F(270) + 18 \cdot 10^{-5} T^{3/2}$,

SiO_2 (Kristall): $\frac{1}{3} F(186) + \frac{8}{9} F(570) + \frac{16}{9} F(1850)$,

SiO_2 (Glas): $\frac{1}{3} F(160) + \frac{8}{9} F(550) + \frac{16}{9} F(1500)$,

Benzol: $2F(155) + 10F(1640)$,

Hg_2SO_4: $2F(100) + F(200) + 4F(1050)$,

Eis: $\frac{1}{2} F(166) + F(725) + 2F(2500) + 0{,}045 \cdot e^{\frac{T-220}{13}}$,

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$: $4F(184) + 12F(675) + 1{,}1 \cdot e^{\frac{T-250}{15}}$.

Für eine weitere (geringe) Anzahl bereits genau untersuchter Körper wurde von der Aufstellung einer Formel vorläufig abgesehen.

Beschränkt man sich zunächst auf die einfachsten Beispiele, so ist das Ergebnis, daß sich Gleichung (6) ausgezeichnet bewährt. Denn sie gibt nicht nur den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme richtig wieder, sondern ermöglicht es sogar, die spezifische Wärme einer Anzahl von Körpern, deren Atomschwingungen optisch nachweisbar sind, in absolutem Maße aus diesen zu berechnen. Mit Hilfe ferner der Annahme, daß nur das erste Glied auf der rechten Seite von (6) einen Beitrag zur Strahlung liefert — Nernst nimmt provisorisch an, das Glied mit dem Argument $\frac{\beta\nu}{2}$ stelle die potentielle Energie der Atome dar, diese könne somit in halb so großen Quanten aufge-

nommen werden, wie die kinetische — erreicht man gleichzeitig den Anschluß an die für die Strahlungserscheinungen bewährte Formel (1).

Einstein [41] versucht (6) als einen Ausdruck für eine nichtmonochromatische Schwingung der Atome zu deuten, die Atome würden danach tatsächlich innerhalb eines weiten, etwa zwischen ν und $\frac{\nu}{2}$ liegenden Bereiches schwingen. Es wurde indessen bereits darauf hingewiesen, daß man sich hierdurch in Widerspruch zu den optischen Messungen setzt, da die Reststrahlen ausgesprochen monochromatischer Natur sind. Jene Auffassung dürfte sich daher nur aufrecht erhalten lassen mit Hilfe der nicht sehr wahrscheinlichen Annahme, daß nur ein Bruchteil der Atome eine elektrische Ladung trüge, während der Rest ungeladen sei und mit einer langsameren Frequenz ihre Schwingungen ausführte.

II. Flüssigkeiten.

A. Experimentelle Methoden.

Während die kalorimetrischen Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme für feste Körper und Flüssigkeiten im allgemeinen die gleichen sind, läßt die elektrische Methode bei Flüssigkeiten verschiedene Modifikationen zu, die teils Vereinfachungen, teils Erhöhung der Genauigkeit zur Folge haben.

Die für feste Körper ausgearbeitete Methode (S. 512) läßt sich zwar in genau der gleichen Gestalt für Flüssigkeiten anwenden, doch wird man im allgemeinen die immerhin etwas umständliche Verwendung eines Metallgefäßes, das Einschmelzen in ein Glasgefäß, die Herstellung des Vakuums nur dann in Kauf nehmen, wenn man gleichzeitig die spezifische Wärme des betreffenden Körpers im festen Zustand bestimmen will, in diesem Fall bietet sie sogar den Vorteil, daß man die Schmelzwärme und den Schmelzpunkt ohne weitere Mühe erhalten kann. So bestimmte Pollitzer [23] die spezifische Wärme des festen und flüssigen Quecksilbers, sowie dessen Schmelzwärme.

Weit bequemer ist es, die Flüssigkeit einfach in einem doppelwandigen evakuierten Glasgefäß zu heizen. Infolge der geringen Wärmeleitung der Flüssigkeiten muß indessen für gute Rührung gesorgt werden. Streng genommen eignet sich dieses Verfahren nur für Relativmessungen, da der Wasserwert des inneren Glasmantels schwer direkt zu ermitteln ist. Doch ist bei Verwendung nicht zu geringer Flüssigkeitsquantitäten die Korrektion gering. Eine Anordnung, die sich

praktisch bewährt hat, beschreibt Battelli [50]. Die Benutzungz weier Gefäße, eines mit einer Flüssigkeit mit bekannter, das andere mit unbekannter Wärmekapazität, führt wiederum zur alten Pfaundlerschen Methode zurück, nach der durch Jauke [57] eine Neubestimmung des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärme des Wassers vorgenommen wurde.

Zur Messung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten wird ferner neuerdings häufiger das zuerst von Callendar angegebene Verfahren (Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 11. Aufl., Leipzig 1910, S. 197) benutzt, bei dem eine strömende Flüssigkeit in einem gegen Wärmeverluste möglichst geschützten Rohr durch einen Widerstandsdraht elektrisch geheizt wird. Aus der vom Draht abgegebenen Wärme, der Temperaturdifferenz, der ein- und austretenden Flüssigkeit und der Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich die spezifische Wärme.

Schließlich sei hier noch auf eine von H. C. Dickinson und E. F. Mueller [49] benutzte Methode hingewiesen: Die (abgekühlte) Flüssigkeit durchströmt ein Kalorimeter, das gleichzeitig elektrisch geheizt wird, der Heizstrom wird so abgeglichen, daß die Kalorimetertemperatur konstant bleibt. Indessen geben die Verf. nach einer späteren Veröffentlichung [59] der stationären Heizmethode in einem Dewargefäß den Vorzug.

B. Ergebnisse und theoretische Folgerungen.

1. Reine Flüssigkeiten.

Die Molekular-, bzw. Atomwärme einfacher Substanzen im flüssigen Zustande ist häufig von der im festen Zustande nicht allzu verschieden, man hat daher das Dulong-Petitsche Gesetz in seiner alten Form auch auf derartige Flüssigkeiten ausgedehnt und auf verschiedene Arten angestrebt, hierfür eine kinetische Begründung zu geben [45] [1]). Ein Versuch, die Formeln der Quantentheorie auf Flüssigkeiten anzuwenden, liegt z. Z. nicht vor. Nernst [26] vermutet, daß die Flüssigkeiten, was ihren Energieinhalt anlangt, eine Mittelstellung zwischen festen Körpern und Gasen einnehmen; durch die hierdurch bedingte Komplexheit der Erscheinung wird die theoretische Untersuchung erschwert.

Der Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen (c_p) von Flüssigkeiten weicht im allgemeinen von denen der festen Körper ab. Bei höheren

1) Vgl. auch H. Happel, Ann. d. Phys. (4) **13**, 361, 1904 (Tabelle); G. Mie, Ann. d. Phys. (4) **11**, 657, 1903.

Temperaturen besitzt die spezifische Wärme stets einen positiven Temperaturkoeffizienten, der in der Regel bei steigender Temperatur wächst. Bei tiefen Temperaturen, in nicht zu großer Entfernung vom Schmelzpunkt, strebt der Temperaturkoeffizient häufig dem Werte Null zu, was Battelli [50] z. B. beim Toluol, Petroläther, Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff zeigte. Einige Flüssigkeiten besitzen sogar oberhalb des Schmelzpunktes zunächst einen negativen Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme, die dann bei höherer Temperatur positiv wird, so daß die spezifische Wärme durch ein Minimum geht. Nach Messungen Jankes [57] liegt dieses Minimum für Wasser bei 27^0, eine Beobachtung, die mit denen verschiedener älterer Autoren gut übereinstimmt. Auch Quecksilber durchläuft ein Minimum, nach Messungen von Barnes [55] liegt dasselbe zwischen 100 und 150^0 C; der Abfall der spezifischen Wärme dicht oberhalb des Schmelzpunktes ist nicht unbeträchtlich, so fand Pollitzer [23] bei — 35^0 einen etwas oberhalb 0,035 liegenden Wert, während sie bei 0^0 C nach Barnes 0,0335 beträgt. Bei anderen Substanzen scheint die Veränderlichkeit des Temperaturkoeffizienten dagegen gering zu sein, so werden die Messungen Mills [58] am Benzol (zwischen dem Schmelzpunkt und 70^0 C) durch eine lineare Formel gut wiedergegeben. — Die Bestimmung von c_p bei höheren Temperaturen ist infolge des Dampfdruckes nur unter höherem Druck möglich, derartige Messungen führte Lussana [48] zwischen 0^0 und 160^0 und bis zu 640 Atmosphären an Quecksilber, Methylalkohol und Azeton aus. Bestimmt man die spezifische Wärme unter dem Sättigungsdruck, so bedient man sich nach Dieterici mit Vorteil zunächst des Begriffs der „inneren“ spezifischen Wärme c_i, dieselbe ist gleich der spezifischen Wärme im Sättigungszustand, vermindert um die gegen den Dampfdruck geleistete Arbeit, bei tiefen Temperaturen (geringer Dampfdruck) wird c_i gleich c_p. Aus der inneren spezifischen Wärme ist sodann c_v, eventuell c_p thermodynamisch zu berechnen. Schierloh [60] stellte den Verlauf von c_i für Äther bis zum kritischen Punkt fest und fand, daß c_i sehr stark beschleunigt ansteigt; den gleichen Verlauf zeigt c_v ($0^0 : c_v = 0{,}475$, $100^0 : c_v = 0{,}512$, $160^0 : c_v = 0{,}618$, $192^0 : c_v = 0{,}805$). Stellt man die sog. Sättigungsenergie, das Integral von c_i von 0^0 bis zur Sättigungstemperatur als Funktion des Volumens dar, so erhält man eine kontinuierliche für Gas und Flüssigkeit geltende Kurve, die ein ausgesprochenes Maximum besitzt, doch fällt dasselbe nicht mit dem kritischen Punkt zusammen, sondern liegt nach der Seite des größeren Volumens (Gas) zu verschoben, dieses wurde an Äther [60] und Isopentan [52] beobachtet.

2. Mischungen und Lösungen.

Nach einer von Regnault und Neumann ausgesprochenen Gesetzmäßigkeit sollen sich die spezifischen Wärmen von Mischungen additiv verhalten, dieselbe wurde neuerdings von A. Bogojawlensky und N. Winngradow [51] an einigen Mischungen isomorpher organischer Substanzen geprüft (Mischungsmethode, zwischen 80 und 20^0) und gut bestätigt gefunden.

Über die spezifische Wärme von Salzlösungen liegt bereits ein reiches Material früherer Beobachter vor (Thomsen, Marignac u. a.). Neu bestimmt wurde die von $CaCl_2$ bei tiefen Temperaturen [59]; ferner untersuchte Schlesinger [54] die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme verschieden konzentrierter Schwefelsäurelösungen und stellte fest, daß im untersuchten Gebiet von $0-70^0$ die der 5 proz. Säure um 4,5 Proz. sinkt, die der 65 prozentigen etwa konstant ist und die der 85 prozentigen etwas ansteigt.

Eine befriedigende Erklärung für die Tatsache, daß die spezifische Wärme von Lösungen in der Regel geringer ist, als sich aus der Zusammensetzung bei einem additiven Verhalten der Bestandteile berechnen würde — in manchen Fällen ist die spezifische Wärme der Lösung geringer als allein die des in ihr enthaltenen Wassers ausmacht —, gibt eine Hypothese Tammanns [46]. Nach ihr gerät das Lösungsmittel durch die Auflösung eines Körpers in einen Zustand, als ob es sich unter einem erhöhten äußeren Druck befände. Berücksichtigt man die Änderung der spezifischen Wärme bei steigendem Druck [1]), indem man den aus verschiedenen physikalischen Eigenschaften berechenbaren „inneren" Druck einsetzt, der durch die gelöste Substanz auf das Lösungsmittel ausgeübt wird, so gelangt man nun in der Tat unter der Annahme eines additiven Verhaltens der Bestandteile bei wäßrigen Lösungen zu gut stimmenden Werten. Hieran knüpft eine Untersuchung von A. Doroszewski und A. Bakowski [62] an: Es wird festgestellt, daß die spezifische Wärme des Wassers durch Auflösen von CdJ_2 gesteigert wird; das entgegengesetzte Verhalten zeigt Alkohol: hier nimmt die spezifische Wärme zu, woraus gefolgert werden muß, daß die spezifische Wärme des Alkohols auch durch äußeren Druck eine Zunahme erfährt. In einer etwas früheren Arbeit [56] vertritt A. Bakowski noch nicht den Standpunkt Tammanns; er leitet eine Formel für die spezifische Wärme von Salz-

1) Dieselbe läßt sich nach der Gleichung $\frac{\partial c_p}{\partial p} = - T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2}$ aus der Druckabhängigkeit des Volumens ermitteln.

lösungen ab, die gleichfalls auf der Annahme des additiven Verhaltens beruht, die die Dissoziation berücksichtigt, nicht aber jene Veränderlichkeit der spezifischen Wärme des Wassers. Seine Formel wird zwar an den Versuchen bestätigt, doch ist, um die Übereinstimmung zu ermöglichen, eine zunächst als positiv angenommene Größe später negativ zu setzen. Um aber dieses zu erklären, muß die Existenz von Molekülverbindungen vorausgesetzt werden, deren spezifische Wärme kleiner als die des Wassers ist. So führt diese Berechnungsart zum Ausgangspunkt zurück: Um die Verminderung der spezifischen Wärme der Lösungen zu erklären, wird die Annahme einer kleinen spezifischen Wärme von Verbindungen Lösungsmittel — gelöste Substanz eingeführt. Ähnliche Betrachtungen stellte bereits früher Magie [61] an. E. Biron [53] prüft die thermodynamische Gleichung

$$\frac{\partial c'}{\partial v} = T \frac{\partial^2 P}{\partial T^2}$$

für gelöste Substanzen, indem man für c' die spezifische Wärme der gelösten Substanz, für P den osmotischen Druck einsetzt. c' ermittelt der Verf. (gleichfalls im Widerspruch zu Tammann) einfach aus dem Überschuß der Wärmekapazität der Lösung über die Wärmekapazität des in ihr enthaltenen Wassers. Wenn $\frac{d^2 P}{d T^2}$ gleich Null ist (linearer Temperaturverlauf des osmotischen Drucks), muß daher c' vom Volumen unabhängig sein. Dieses trifft für Rohrzucker zu, wenn man c' nach Versuchen Marignacs berechnet, hier ist gleichzeitig das Verschwinden von $\frac{d^2 P}{d T^2}$ experimentell bestätigt. Zur Beurteilung, ob jene Beziehung auch erfüllt ist, wenn $\frac{d^2 P}{d T^2}$ resp. $\frac{dc'}{dv} \gtrless O$, fehlt es nach Ansicht des Verf. an geeigneten Versuchsdaten.

III. Gase.

A. Experimentelle Methoden.

Die bereits seit längerem benutzte Methode, aus dem bei einer Explosion [1]) entstehenden Maximaldruck die Wärmekapazität von Gasen zu bestimmen, ist von M. Pier [68, 71] weiter ausgearbeitet worden. Die Vervollkommnungen bestehen in der Benutzung einer großen, 35 l

1) Es handelt sich hier indessen nicht um eigentliche, durch die Stoßwelle mit großer Geschwindigkeit fortgepflanzte Explosionen, sondern um sog. Verpuffungen.

fassenden Bombe, insbesondere aber in der Konstruktion einer guten Registriervorrichtung für den Druck. Um der bei der Explosion entstehenden plötzlichen Drucksteigerung gut folgen zu können und um Schwingungen möglichst zu vermeiden, muß dieselbe eine möglichst geringe Masse besitzen. Es bewährte sich eine einfache Stahlmembran, auf die etwas seitlich ein kleiner Spiegel einfach aufgekittet war; die Ausschläge wurden photographisch aufgezeichnet. Bei der Benutzung derartiger Membranen ist indessen die elastische Nachwirkung zu berücksichtigen; ihre Größe muß durch besondere Versuche ermittelt werden. Die Methode erlaubt, die mittlere spezifische Wärme von Gasen bis nahe an 3000^0 abs. zu ermitteln, bei noch höheren Temperaturen ist die Drucksteigerung so heftig, daß die Registriervorrichtung versagt. Auch einzelne Gasgemische (insbesondere O_2 im Überschuß enthaltende) von niedrigerer Explosionstemperatur sind nicht zu messen, da die Membran offenbar infolge Auftretens der eigentlichen Explosionswelle in Schwingungen gerät.

Eine Methode zur Bestimmung von C_v von Gasen, die auf einem ähnlichen Prinzip wie die Explosionsmethode beruht (Messung der Drucksteigerung), sich aber von dieser dadurch unterscheidet, daß die Wärme elektrisch, durch einen Heizdraht, dem Gase zugeführt wird, ist von Voller [66] beschrieben worden. Die Apparatur zur Druckmessung muß sehr empfindlich sein, da die Energie dem Gase zur Vermeidung von Wärmeverlusten durch einen außerordentlich kurzen Stromstoß zugeführt werden muß. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit denen anderer Beobachter — es sind indessen nur Relativmessungen möglich — befriedigend überein.

Auch c_p wurde neuerdings für einige Gase (N_2, CO_2, H_2O) bei hohen Temperaturen (bis zu 1400^0) bestimmt [63]; man bediente sich hierzu der alten Mischungs(Durchströmungs)methode, an der für den besonderen Zweck verschiedene Änderungen anzubringen waren. Die Genauigkeit dieses Verfahrens ist indessen beschränkt, da dem Kalorimeter die Wärme durch das durchströmende Gas in einem verhältnismäßig langen Zeitraum zugeführt wird; hierdurch werden die Korrektionen wegen des Temperaturganges etc. beträchtlich. In erster Linie, um dem Kalorimeter innerhalb kurzer Zeit eine größere Energie mitteilen zu können, ist daher in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt [75] eine Apparatur konstruiert worden, die die Anwendung beträchtlich erhöhten Gasdruckes bei der Messung von c_p gestattet; Beobachtungen mit derselben liegen z. Z. noch nicht vor.

Eine kalorimetrische Apparatur, die die wahre spezifische Wärme

(c_p) von Gasen und Dämpfen bei hohen Temperaturen zu ermitteln gestattet, beschreiben Nernst [72] und Thibaut [73]. In einem elektrischen Ofen befinden sich ein silbernes Kalorimeter K und ein gleichfalls silberner Vorwärmer V. Der Vorwärmer ist mit der äußeren Umgebung durch ein silbernes Rohr (p) verbunden und befindet sich daher auf einer etwas tieferen Temperatur als der Ofen und das Kalorimeter K. Strömt nun ein Gas durch den Vorwärmer und das Kalorimeter, so wird letzteres um einen gewissen Betrag abgekühlt, der von der Wärmekapazität des durchströmenden Gases abhängt. Die

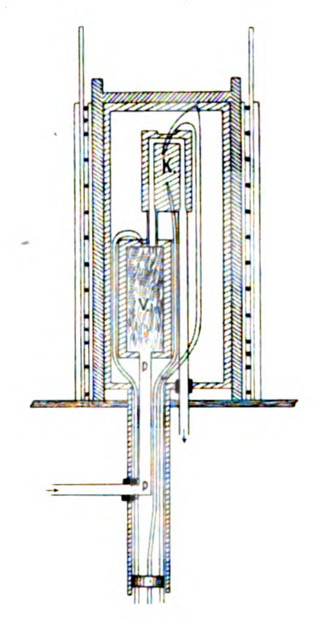


Fig. 8.

Messung der Temperaturen erfolgt durch Thermoelemente, die Vorrichtung wird mit einem Gase oder Dampf von bekannter spezifischer Wärme (z. B. Wasserdampf) geeicht.

Auch nach der Callendarschen, zunächst für Flüssigkeiten bestimmten Methode, läßt sich c_p (wahre spez. Wärme) von Gasen ermitteln. Mit Hilfe einer der ursprünglichen sehr ähnlichen Apparatur maß Swann [69] die spez. Wärme von Luft und CO_2 bei 0 und 100°. Mit einer auf dem gleichen Prinzip beruhenden vervollkommneten An-

ordnung verfolgten Scheel und Heuse [77] Temperaturveränderlichkeit von Luft zwischen Zimmertemperatur und — 183°.

Die Ermittelung von c_v aus dem nach verschiedenen Methoden bestimmbaren Verhältnis $\frac{c_p}{c_v}$ ist bekanntlich verhältnismäßig ungünstig, da ein Fehler, der $\frac{c_p}{c_v}$ anhaftet, sich bei der Umrechnung auf c_v beträchtlich vergrößert; z. B. verdreifacht sich ein Fehler bei Werten von $\frac{c_p}{c_v} =$ ca. 1,4, wenn man ihn auf c_v bezieht; bei Werten $\frac{c_p}{c_v} > 1,4$ ist das Verfahren noch ungünstiger. Um daher mit den direkten c_v- oder c_p-Bestimmungen konkurrieren zu können, müssen die $\frac{c_p}{c_v}$-Bestimmungen einen hohen Grad von Genauigkeit besitzen. Daß diese aber — auch in neuerer Zeit — keineswegs immer erreicht wurde, beweisen die Abweichungen, die die Werte der verschiedenen Beobachter untereinander zeigen. Von den verhältnismäßig zahlreichen Arbeiten der letzten Jahre zur Bestimmung von $\frac{c_p}{c_v}$ seien an dieser Stelle nur wenige hervorgehoben.

U. Behn und H. Geiger [64] bringen an der Kundtschen Methode eine Modifizierung an. Das zu untersuchende Gas befindet sich in einem zugeschmolzenen Glasrohr; dasselbe wird in der Mitte eingespannt und durch Anstreichen in Schwingungen versetzt. Variiert man die Schwingungszahl des Rohres durch Belasten der Enden mit Metallstücken, so gelingt es, die Schwingungen des Rohres mit der von ihm eingeschlossenen Gassäule in Resonanz zu bringen; in diesem Falle bilden sich die Staubfiguren deutlich aus. In einem offenen Rohr werden durch die gleiche Schwingung Staubfiguren in Luft erzeugt; aus dem Verhältnis der Wellenlänge in Luft und dem zu messenden Gase erhält man ohne weiteres einen Relativwert von $\frac{c_p}{c_v}$ für letzteres. Nach dieser Methode wurden in den letzten Jahren eine Anzahl Bestimmungen vorgenommen [70, 73]. — Bis zu 200 Atmosphären Druck in dem Temperaturintervall 0° bis — 79° untersuchte P. P. Koch [67] $\frac{c_p}{c_v}$ für trockene kohlensäurefreie Luft. Die Messungen wurden mit großer Präzision ausgeführt; die Resultate sind für die Theorie nichtidealer Gase von Bedeutung.

B. Theorien und Ergebnisse.

Die Energie eines Gases setzt sich zusammen aus 1) der Energie der fortschreitenden Bewegung, 2) der Energie der Rotationsbewegung, 3) der inneren Energie (im engeren Sinne), die offenbar in Schwingungen der Atome im Molekül enthalten ist. Da die Formeln der Quantenhypothese für sämtliche Schwingungsvorgänge mit einer ausgesprochenen Eigenfrequenz gelten, ist ihre Anwendbarkeit auf die Energieform unter 3) von vornherein einleuchtend. Dagegen fällt die Energie der fortschreitenden Bewegung zunächst nicht in das Gebiet der Quantentheorie. Auf die in ihrer Durchführung zwar schwierige Anwendung der Quantentheorie auf die Rotationsenergie weist Nernst [26, 30] hin. Einerseits besitzt ein rotierendes Gasmolekül keine bestimmte Eigenfrequenz, man kann ihm daher von vornherein kein bestimmtes Energiequantum zuschreiben; auch die Annahme, daß ein zufällig unmittelbar nach seiner Entstehung mit der Umdrehungszahl ν behaftetes Molekül auf die Dauer nur die Rotationsenergien 0, ε_ν, $2\varepsilon_\nu$ etc. besitzen könnte, erscheint unwahrscheinlich. Denn da in einer Gasmasse von einer endlichen Anzahl Molekülen unendlich viele ν-Werte von vornherein vorhanden sind, müßte ein gegenseitiger Austausch der Rotationsenergie unmöglich sein, was der Erfahrung widersprechen dürfte. So scheint die Quantenhypothese hier nicht anwendbar zu sein. Andererseits gerät man durch die Darstellung in Konflikt mit der Strahlungstheorie. Ein polar geladenes rotierendes Molekül (z. B. *HCl*-Dampf) muß strahlen. Daß dieses tatsächlich der Fall ist, ist kürzlich von H. Rubens und J. v. Wartenberg[1]) durch die Messung der Absorption von einigen Dämpfen und Gasen im langwelligen ultraroten Spektrum gezeigt worden; das Maximum der beobachteten Absorptionsbanden läßt sich der Größenordnung nach in der Tat aus der kinetisch zu berechnenden Rotationsgeschwindigkeit der Moleküle ermitteln. Ein derartiges Gas müßte in einer unendlich dicken Schicht schwarz strahlen d. h. die für die schwarze Strahlung bewährte Formel (1) müßte auch hier gelten. Dieser Schluß gilt zwar zunächst nur für polar geladene Gasmoleküle, doch muß er vermutlich auch auf ungeladene Moleküle zu übertragen sein. — Auch auf diesem Gebiete scheint sich daher der Quantentheorie eine ernste Schwierigkeit in den Weg zu stellen. —

Die Molekularwärme der einatomigen Gase, die wenigstens bei nicht allzu hohen Temperaturen nur durch die Energie der fort-

---

1) Phys. Ztschr. 12, 1080, 1911.

schreitenden Bewegung bedingt ist und für die klassische Theorie ihre volle Gültigkeit behält, muß daher von der Temperatur völlig unabhängig sein. Nach den Messungen Piers [68] ist das bis zur Temperatur von ca. 2600° abs. tatsächlich der Fall.

Bei zweiatomigen Gasen können bereits Schwingungen der Atome gegeneinander auftreten, die Molekularwärme kann daher größer als $\frac{5}{2} R \left(\frac{3}{2} R \right.$: fortschreitende Bewegung, $\left. \frac{2}{2} R \right.$ Rotationsenergie$\left. \right)$ sein. Nernst [26] wies darauf hin, daß derartige Schwingungen um so leichter auftreten können, je geringer die Kraft ist, mit der die Atome im Molekül aneinander gebunden sind. Ein Maß für diese Kraft ist die Dissoziierbarkeit der Moleküle in ihre Atome. Es müssen daher leicht dissoziierbare Moleküle langsamere Atomschwingungen ausführen als schwer dissoziierbare, und im Sinne der Formel (2) müssen leicht dissoziierbare Gase bereits bei tieferen Temperaturen eine Molekularwärme $> \frac{5}{2} R$ besitzen, als schwer dissoziierbare. Dieser Satz wird durch die Erfahrung bestätigt: bei den leicht dissoziierbaren Halogenen Cl_2, Br_2 und J_2 ist bereits bei Zimmertemperatur $C_v > \frac{5}{2} R$.

Bei mehr als zweiatomigem Gase liegen die Verhältnisse ähnlich; sieht man die Rotationsenergie als unveränderlich gleich $\frac{3}{2} R$ an, so beträgt der von der Temperatur unabhängige Anteil der Molekularwärme $3 R$. Hierzu kommt noch der in den verschiedenen Schwingungen der Atome gegeneinander enthaltene mit der Temperatur veränderliche Teil der Molekularwärme.

N. Bjerrum (76) hat versucht, das bisherige Material mit Hilfe von (2) resp. (6) wiederzugeben. In einem Falle (CO_2) sind im ultraroten Spektrum scharfe Absorptionsbanden gemessen worden. Ihre Benutzung sowohl nach (2) als nach (6) führt indessen zu keiner ganz befriedigenden Übereinstimmung, diese erzielt man erst, wenn man z. T andere als die optischen Frequenzen benutzt. Es handelt sich hier indessen um ein 3atomiges Molekül, für das, wie S. 522 ausgeführt, auch im festen Zustand (6) ebenso wie (2) mit den optischen Frequenzen die Molekularwärme nicht richtig wiedergibt. Bei einigen Gasen, bei denen keine oder eine unscharfe Absorption vorhanden ist, wurden die Frequenzen aus dem Temperaturverlauf der Molekularwärme empirisch ermittelt. So gelangt Bjerrum zu folgenden Tabellen für C_v bzw. C_m (mittlere Molekularwärme):

Tabelle 8. Wasserstoff.

t	Beobachtet		Berechnet nach (2) $\lambda = 3,0\ \mu$	Berechnet nach (6) $\lambda = 2,0\ \mu$
18° C	4,9 aus c_p/c_v		4,96	4,96
	C_m (0°, t°)		C_m (0°, t°)	C_m (0°, t°)
1413	5,34	Pier [68]	5,37	5,37
1592	5,42		5,45	5,44
1835	5,52		5,54	5,52
2017	5,61		5,61	5,59
2250	5,72		5,69	5,67

Tabelle 9. Stickstoff.

t	Beobachtet		Berechnet nach (2) $\lambda = 3,6\ \mu$	Berechnet nach (6) $\lambda = 2,59\ \mu$
18° C	4,9 aus c_p/c_v		4,96	4,96
	C_m (0°, t°)		C_m (0°, t°)	C_m (0°, t°)
200	4,73	Holborn Henning [63]	4,97	5,00
630	4,91		5,10	5,19
1000	5,25		5,31	5,38
1347	5,31		5,50	5,53
2000	5,78	Pier	5,78	5,78
2500	5,93		5,93	5,93

Tabelle 10. Kohlendioxyd.

t	Beobachtet		Berechnet nach (2) $\lambda_1 = 14,7\ \mu$, $\lambda_2 = \lambda_3 = 6,2\ \mu$	Berechnet nach (6) $\lambda_1 = 8,1\ \mu$, $\lambda_2 = \lambda_3 = 5,0\ \mu$	Berechnet nach (6) $\lambda_1 = 14,7\ \mu$ $\lambda_2 = 4,3\ \mu$ $\lambda_3 = 2,7\ \mu$ (optisch)
18° C	6,7 Keutel [70]		6,87	6,85	7,24
	C_m (0°, t°)		C_m (0°, t°)	C_m (0°, t°)	C_m (0°, t°
200	7,48	Holborn Henning	7,44	7,44	7,67
630	8,60		8,66	8,67	8,47
1000	9,33		9,34	9,35	9,00
1364	9,84		9,87	9,80	9,40
1611	9,98	Pier	10,07	10,03	9,62
1839	10,28		10,23	10,21	9,81
2210	10,47		10,45	10,43	10,04

Tabelle 11.

Wasserdampf.

t	Beobachtet		Berechnet nach (2) $\lambda_1 = 5{,}5\,\mu$ $\lambda_2 = \lambda_3 = 2{,}6\,\mu$	Berechnet nach (6) $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 2{,}4\,\mu$
50° C	5,96	Nernst-Levy	6,64	5,98
270	6,40		6,35	6,32
450	6,80		6,78	6,80
	C_m (110°, t)		C_m (110°, t)	C_m (110°, t)
620	6,51	Holborn Henning	6,59	6,60
1000	6,94		7,13	7,17
1327	7,40		7,53	7,58
	C_m (0°, t)		C_m (0°, t)	C_m (0°, t)
1727	7,96	Pier	7,89	7,94
2027	8,72		8,21	8,27
2327	9,68		8,49	8,53

Einige neuere theoretische Untersuchungen über den Energieinhalt der Gase stehen nicht auf dem Boden der Quantenhypothese. Bei ihnen tritt die Frage nach der Temperaturabhängigkeit in den Hintergrund gegenüber der Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Molekularwärme eines Stoffes und der Anzahl der in seinem Molekül enthaltenen Atome. Diese Untersuchungen befinden sich indessen teils mit kinetisch, teils thermodynamisch sichergestellten Resultaten nicht im Einklang und sollen daher nicht näher besprochen werden. G. Ensrud [65] z. B. vertritt die Ansicht, daß eine dauernde Rotation des Moleküls wegen der in allen Richtungen auftretenden Stöße nicht stattfinden könne, die gesamte Energie der Gasmoleküle (außer der fortschreitenden) sei in Atomschwingungen enthalten. Drucker [74] unterscheidet „Volumenergie" und „innere Energie" eines Gases. Ein n-atomiges Gas könne man sich durch Kondensation von n-Molen eines einatomigen Gases entstanden denken, wobei (n-1)Mole ihre Volumenergie verlieren. Diese Volumenergie setzt Drucker einfach gleich $pv = RT$, während nach den Sätzen der Thermodynamik die bei der Kondensation zu leistende Arbeit durch einen Ausdruck von der Gestalt:

$$A = RT\left(\ln K - \ln \frac{C^n}{C'}\right)$$

zu ersetzen ist.

(Eingegangen 2. Dezember 1911.)

Über die Messungen der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen.

Von Erich Marx.

§ 1. Vorbemerkung.

In mehreren ausführlichen Arbeiten habe ich die Versuche zur Messung der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen beschrieben[1, 2]). Diese Arbeiten enthalten außer der Behandlung des Hauptproblems, eine ganze Reihe von Nebenuntersuchungen, die sich notwendig erwiesen, um die Funktion des Apparates in allen Einzelheiten aufzuklären.

Infolge der Notwendigkeit, auf diese Nebenfragen im einzelnen einzugehen, ist vielleicht die Übersichtlichkeit über die Beweiskraft des Geschwindigkeitsversuches selbst, nicht derartig prägnant herausgehoben, daß der Leser, auch ohne eingehend zeitraubendes Studium, die Eindeutigkeit des Beweises übersieht. Ich wurde auf der Naturforscherversammlung in Karlsruhe deshalb darauf aufmerksam gemacht, daß es wünschenswert wäre, einmal kurz das Wesentliche des Beweises zusammenzufassen und die Einwände, die erhoben wurden, meinen Experimenten direkt gegenüberzustellen.

Dies geschieht in folgendem derart, daß ich weder auf apparatliche, noch methodische Einzelheiten, soweit sie nicht direkt die Hauptfrage betreffen, eingehen werde.

§ 2. Die Methoden.

Es sind zwei Methoden, die ich anwandte; die eine ist eine Nullmethode, die andere eine direkte Methode. Beide, wenn sie auch unabhängig voneinander sind, ergänzen sich in gewissen Beziehungen, namentlich auch dort, wo es darauf ankommt, die Einwände, die erhoben worden sind, zu widerlegen:

Die Kathode eines kleinen Röntgenrohres wird durch gedämpfte Hertzsche Wellen in Schwingungen versetzt. Infolgedessen entstehen in dem kleinen Röntgenrohre dann Röntgenstrahlen, wenn die Hohlspiegelelektrode des Röntgenrohres negatives Potential aufweist. Während einer ganzen Schwingung werden also von dem kleinen Röntgenrohre

1) Abh. d. K. S. Ges. d. Wiss. **1906**, 445—491; im Auszug in den Ann. d. Phys. **20**, 677—722, 1906.

2) Abh. d. K. S. Ges. d. Wiss. **32**, 81—159, 1910; im Auszug in den Ann. d. Phys. **33**, 1305—1391, 1910.

nur einmal Röntgenstrahlen emittiert. Diese Emission erfolgt während einer Zeit, die klein ist, gegen die Dauer einer halben Hertzschen Schwingung. Die emittierten Röntgenstrahlen treffen auf eine Elektrode, die im gleichen Takt, wie die Kathode des Röntgenrohres, schwingt. Diese „schwingende Elektrode“ befindet sich in einem besonderen Gefäß, das ganz oder unvollkommen evakuiert wird. Ein Faraday-Käfig, der gegenüber angebracht ist, dient als Auffänger. Man kann nun erreichen, daß Kathodenstrahlen nur dann in diesem Gefäße mit Hilfe des Auffängers zur Beobachtung gelangen, wenn die Elektrode negativ von den Röntgenstrahlen getroffen wird. Daß man dies erreichen kann, muß durch die Experimente erwiesen werden, die weiter unten angeführt werden. Dieser Effekt ist also der Indikator-Effekt des Empfängers. Den von den Röntgenstrahlen an der Elektrode angetroffenen Schwingungszustand kann man verändern, indem man entweder den Abstand der Röntgenröhre von der Elektrode und hiermit den Zeitpunkt des Eintreffens der Röntgenstrahlen ändert, oder indem man das Eintreffen der Schwingungen an der bestrahlten Elektrode verzögert oder beschleunigt. Dies geschieht, indem man den Weg, den diese Schwingung bis zur schwingenden Elektrode zurücklegen muß, vergrößert oder verkleinert mit Hilfe der Verstellung einer „Brücke“, welche die Zuführungsdrahtlänge variiert.

A. Die Nullmethode besteht nun darin, daß man das Eintreffen der Hertzschen Wellen an der bestrahlten Elektrode gerade so einstellt, daß die ankommenden Röntgenstrahlen einen Zeitmoment antreffen, in welchem Umkehr des Potentials an der bestrahlten Elektrode stattfindet. Von geringen Modifikationen von dieser Vorschrift, die notwendig sind, wird hier abgesehen.

Verschiebt man alsdann die Röntgenröhre und verändert hiermit das Eintreffen der Röntgenstrahlen, so muß man die elektrischen Schwingungen, welche die bestrahlte Elektrode in Schwingungen versetzen, ebenfalls um eine gewisse Zeit verzögern, um wiederum den gleichen Phasenzustand, wie vor der Verschiebung, zu erhalten. Ist die Verzögerungszeit der Röntgenstrahlen gleich der Verzögerungszeit der Hertzschen Schwingungen, dann ist auch die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen gleich der hier in Betracht kommenden Geschwindigkeit der Hertzschen Wellen. Im Experiment ist dies die Lichtgeschwindigkeit. — Dies ist die Nullmethode.

B. Bei der absoluten Methode wird so verfahren, daß zunächst die Röntgenröhre festgehalten und lediglich die Zeit verändert wird, die die Hertzsche Welle braucht. Es geschieht durch strecken-

weise Längenänderung des *Cu*-Drahtes, längs dessen die Hertzsche Welle fortschreitet, um zur bestrahlten Elektrode zu gelangen. Die Röntgenstrahlen treffen dann bei jeder neuen Beobachtung einen Phasenzustand an der bestrahlten Elektrode an, der verändert ist gegenüber der vorhergehenden Beobachtung entsprechend der Zeitveränderung, welche die Schwingung infolge der Einstellungsänderung am Empfangssystem erleidet. Die Experimentalanordnung muß sich hierbei so erweisen, daß man beim Eintreffen der positiven Phase keine merklichen Ausschläge erhält, bei Antreffen der negativen Phase aber Ausschläge, die um so größer werden, je höher das angetroffene Potential ist. Man erhält auf diese Weise bei Änderung der Ankunftszeit der Hertzschen Wellen an der schwingenden Elektrode elektrometrische Ausschläge, die die zeitlich angetroffene Phase indizieren, also Amplitudenwerten der ganzen gedämpften Hertzschen Schwingungen entsprechen. Verändert man den Röhrenabstand, so treffen die verspäteten Röntgenstrahlen einen ceter. par. verspäteten Phasenzustand an der bestrahlten Elektrode. Wiederholt man, nach dieser Abstandsänderung der Röntgenröhre, die ganze Beobachtungsreihe, die vor der Verschiebung ausgeführt wurde, so werden alle Elektrometer-Beobachtungen eine Parallelverschiebung erlitten haben. Speziell werden die Maxima der Elektrometerausschläge gestatten, die Parallelverschiebung des elektrometrisch festgestellten Schwingungszustandes quantitativ zu messen. Ist diese Parallelverschiebung gleich der Röhrenverschiebung, so ergibt sich hieraus die gleiche Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen, wie die Lichtgeschwindigkeit.

§ 3. Gang des experimentellen Beweises.

Zum Beweis, daß das Verhalten des Apparates derart ist, wie es hier angegeben und für die Methode postuliert wurde, ist unbedingt notwendig, daß man zunächst dartut, daß erstens keine Täuschung durch elektrische Schwingungen hervorgerufen wird, und daß zweitens keine störenden Trägheitserscheinungen im Apparat auftreten. Dieser Beweis läßt sich führen durch sogenannte „Phasenexperimente“. Diese müssen notwendig dem Hauptexperiment, der eigentlichen Geschwindigkeitsmessung, vorausgehen. Es ist nämlich keine Frage, daß es prinzipiell möglich ist, daß man einzelne Erscheinungen, die man hier mit Hilfe periodischer Röntgenstrahlen hervorrufen kann, zum Teil quantitativ auch dadurch hervorrufen könnte, daß man die Periodizität der ankommenden Röntgenstrahlen quasi in zwei Faktoren zerlegt, die gleichzeitig aber getrennt in Wirkung treten, indem man nämlich gleich-

zeitig periodische Hertzsche Wellen und kontinuierliche Röntgenstrahlen auf die bestrahlte Elektrode einwirken läßt. Gewisse Experimente würden in diesem durchaus denkbarem Falle genau so verlaufen, als in dem postulierten, bei welchem die Periodizität im Röntgenstrahl selbst liegt. In dieser Möglichkeit basiert ein Einwand, und es ist durchaus notwendig, die Phasenexperimente so zu führen, daß sie nicht nur Periodizität und Trägheitsfreiheit der von der Röntgenröhre ausgehenden Strahlung beweisen, sondern daß sie auch beweisen, daß diese Strahlung, welche die Elektrometerausschläge bedingt, nicht aus zwei derartigen Faktoren besteht, sondern lediglich aus periodischen Röntgenstrahlen.

α) Wir wollen uns zunächst mit der Nullmethode beschäftigen. Diese ist dadurch gekennzeichnet, daß das Potential, welches an der bestrahlten Elektrode von den Röntgenstrahlen angetroffen und auf das eingestellt wird, sich nicht wesentlich von dem Potential 0 unterscheidet. Infolgedessen kommen auch nur solche Erscheinungen zur Beobachtung, die in einem Entladungsgefäß bei Röntgenbestrahlung in Erscheinung treten, falls geringe Potentialdifferenz zwischen den Elektroden des Entladungsgefäßes herrscht. Daß die Angabe eines solchen Verhaltens der Wirklichkeit entspricht, können natürlich erst die Experimente beweisen, und zwar wieder die Phasenexperimente, die vor der Geschwindigkeitsmessung ausgeführt werden müssen. Der Druck, der im Entladungsgefäß (im Empfänger) herrscht, beträgt bei der Nullmethode einige Millimeter. Bei diesem Drucke treten alle die Ionisationserscheinungen auf, welche Röntgenstrahlen im Gase von niederem Drucke hervorrufen. Bekanntlich hängen diese Ionisationserscheinungen nicht nur von der Größe des Gasdruckes, sondern auch von der Härte der Strahlen ab, indem harte Strahlen für die gleiche Ionisation höheren Druck, weiche niederen verlangen.

Die Güte des elektrostatischen Schutzes und hiermit die Trennung der Röntgenstrahlen von eventuell vorhandenen elektrischen Luftwellen ist zunächst dadurch feststellbar, daß, solange ein kleiner Bleischirm auf einem großen *Al*-Deckel auf dem Blechkasten des Empfängers liegt, in keiner Stellung der Brücke, beim Einschalten des Röntgenstromes ein Elektrometerausschlag erhalten werden darf. Die Ausschläge beobachtet man nach jeder Brückenverschiebung immer unter der Kontrolle, daß bei aufliegendem Blei keine Ausschläge da sind.

Die Beobachtung zeigt: es werden vom Elektrometer auf dem Brückendraht + - und — - Gebiete indiziert. Die Summe dieser

Gebiete ergibt sich gleich der Wellenlänge der Hertzschen Welle, welche ihrerseits einmal die Röntgenstrahlen erzeugt und zweitens die Elektrode in Schwingungen versetzt. Zwischen + - und —-Gebieten zeigt das Elektrometer ein Pendeln um den Nullpunkt. Hierauf wird die Brücke eingestellt. Wird dann die Röntgenröhre verschoben, so erhält man einen positiven oder einen negativen Ausschlag, bei derselben Brückenstellung, die vor der Röntgenverschiebung 0 ergab. Dieser Ausschlag kann wieder aufgehoben werden durch die Änderung der Brückenstellung. Die Kompensationsstrecke, welche hierzu nötig ist, erweist sich gleich der Röhrenverschiebung. Also existiert Gleichheit der Höhenveränderung mit der Wegveränderung des Wellenzugs der schwingenden Elektrode.

β) Bei der absoluten Methode ist der Empfänger sehr vollkommen luftleer. Es sind in ihm keine positiven Ionen mehr nachweisbar; es wird in der Weise, wie oben beschrieben, zunächst bei konstant gehaltener Röhrenentfernung, durch Veränderung der Brückenstellung des Zuführungsdrahtes die ganze Wellenlänge der Hertzschen Schwingungen mit Hilfe der Elektrometerausschläge festgestellt. Da nur beim Antreffen negativer Phasen Elektrometerausschläge erhalten werden, liegen die Maxima in Abständen der ganzen Wellenlänge, verschiebt man die Röhren, so verschieben sich alle Maxima um gleiche Strecken.

§ 4. Die „Phasenexperimente“ als Beweismethode der Eindeutigkeit des Experiments.

Dieses Experiment und das vorher für die Nullmethode beschriebene, beweist nun im Zusammenhang mit den Phasenexperimenten, auf die ich jetzt zu sprechen komme, daß hier eindeutig die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen gemessen wurde. Ich werde, um dieses zu zeigen, so verfahren, daß ich mit Rücksicht auf die zu diskutierenden Einwände die Beweisführung folgendermaßen unterteile:

I. Beweis, daß für die elektrometrische Beobachtung das Antreffen der Phase maßgebend ist:

α) im Falle der Nullmethode,

β) im Falle der absoluten Methode.

II. Beweis, daß unabhängig von den oben angeführten, den elektrostatischen Schutz erweisenden Experimenten, aus den Phasenexperimenten selbst hervorgeht, daß keine elektrischen Luftschwingungen, sondern lediglich periodische Röntgenstrahlen die Elektrometerausschläge bedingen.

α) im Falle der Nullmethode,
β) im Falle der absoluten Methode,
a) und b) bei konstantem Abstand der Röntgenröhre,
c) bei Verschiebung der Röntgenröhre.

III. Beweis, daß die im Empfänger auftretenden Effekte die Resultate von I und II nicht beeinflussen.

I.

1. Das Inbetrachtkommen der Phase im allgemeinen:

Wird die an der schwingenden Elektrode angetroffene Phase dadurch verändert, daß man einmal an der Anodenseite, das zweitemal an der Kathodenseite des Röntgenrohres abzweigt, so zeigt sich

I α) im Falle der Nullmethode: entgegengesetzter Elektrometerausschlag in diesem, bzw. jenem Falle der Abzweigung, bei gleicher Länge des Zuführungsdrahtes zur bestrahlten Elektrode.

Es zeigt sich

I β) für den Fall der absoluten Methode. Die Verschiebung der Maxima der ganzen, elektrometrisch erhaltenen Welle um genau 180^0, wenn einmal von der Anoden-, das zweitemal von der Kathodenseite abgezweigt wird.

Anmerkung: Dieses Experiment beweist die Maßgeblichkeit des Antreffens der Phase für die Elektrometerausschläge, denn die quantitative Phasenverschiebung von 180^0 ist dadurch erhalten, daß der Röntgenstrahl, welcher bei Abzweigung von der Anodenseite des Lecherschen Systems ein +-Potential antraf, bei Abzweigung von der Kathodenseite notwendig ein —-Potential antreffen muß. Ist doch bekanntlich auf beiden Seiten des Schließungskreises eines Lecherschen Wellensystems die Phase in gleichem Zeitmoment um genau 180^0 verschoben. Die Drahtlänge ist aber bei der Änderung der Abzweigung konstant geblieben. Das quantitative Experiment bei der absoluten Methode ist eindeutig für die Maßgeblichkeit des Antreffens der Phase.

II.

II a) Dreht man die Röntgenröhre um ihre Achse um 180^0 herum, so zeigt sich bei dieser Drehung eine Phasenverschiebung von $180^0 + \varphi^0$ für die elektrometrisch aufgenommene Welle, gegenüber den Verhältnissen, die vor der Drehung der Röntgenröhre stattfanden.

Anmerkung: Sehen wir von der Phasenverschiebung φ ab, die durch den folgenden b) = Versuch erklärt wird, so zeigt dieser Versuch a), daß der Zeitmoment der Emission der X-Strahlen die Ausschläge bedingt. Denn durch die Drehung der Röntgenröhre wird

lediglich der Zeitpunkt der Entstehung der Röntgenstrahlen geändert, während eine eventuelle Emission elektrischer Luftwellen, bei der Symmetrie der Anordnung ganz unbeeinflußt von dieser Drehung sein würde. Dieses Experiment erweist also die vollkommene Trennung der Röntgenstrahlen von einer eventuell vorhandenen, elektrischen Strahlung unabhängig von der oben angegebenen Prüfung der Trennung durch Bleischirme.

IIb) Woher die Phasenverschiebung φ hier auftritt, zeigt folgender Versuch:

Läßt man die Röntgenröhre fest und kehrt das Vorzeichen der Primärspannung des Induktoriums um, welches die Funkenstrecke betreibt, so ergibt sich die Phasenverschiebung der elektrometrisch aufgenommenen Schwingungen $= \varphi$.

Anmerkung: Es würde in diesem Falle die Umkehr des Induktoriums keine Änderung φ hervorrufen, wenn die Welle ungedämpft wäre. Da aber die Hertzsche Welle gedämpft ist, und da ein bestimmter Amplitudenwert erreicht sein muß, um Kathodenstrahlen zu erzeugen, so muß in dem Falle des Experimentes IIa und b, in welchem die erste und deshalb stärkste Amplitude den kleinen Hohlspiegel im Röntgenrohre zur Kathode macht, die Röntgenstrahlung bei einem früheren Potentialwert einsetzen, als dies der Fall ist, wenn erst die zweite schwächere Amplitude den Hohlspiegel negativ macht. Es ist aus dieser Überlegung über den Einfluß der zeitlichen Dämpfung der Hertzschen Welle klar, daß diese Phasenverschiebung φ sowohl im Experiment IIa, als auch in dem IIb in quantitativ gleicher Weise in Erscheinung treten muß. Die Tatsache, daß im Falle IIa die Verschiebung $= 180^0 + \varphi$, im Falle IIb $= \varphi$ erhalten wurde, zeigt, daß eine Verspätung des Einsetzens der Röntgenstrahlen um die Zeit λ/c auch ein verspätetes Antreffen der Phase der bestrahlten Elektrode um die genau gleiche Zeit bewirkt, es zeigt also dieses Experiment, daß keine Trägheit der Röntgenstrahlen die Einstellung im Apparat beeinflußt, und es zeigt gleichzeitig vor allem IIa die völlige Unabhängigkeit der Einstellung von elektrischen Luftwellen.

IIc) Einfluß der Ankunftszeit der Röntgenstrahlen auf die Elektrometerausschläge. Einflußlosigkeit der Intensität auf die Einstellung.

α) Verschiebt man die Röntgenröhre im Falle der Nullmethode (bei der nach obigem ein bestimmtes Druckverhältnis zwischen Röntgenrohr und Empfänger herrschen muß), so zeigen sich die 0-Punkte der elektrometrischen Ausschläge (und zwar drei beobachtete 0-Punkte) äquidistant mit der Röntgenröhre verschoben.

Anmerkung: α) Hierdurch ist offenbar direkt gezeigt, daß 1. die von den Röntgenstrahlen angetroffene Phase die Ausschläge bestimmt, daß 2. diese Indikation unabhängig ist von der Intensität der Röntgenstrahlen, da ja diese durch gedämpfte Wellen erzeugt wurden und 3. daß sie unabhängig ist von der Intensität der Ionisation im Empfänger.

β) Verschiebt man die Röntgenröhre bei der absoluten Methode, so verschiebt sich die Lage aller Maxima in genau gleicher Strecke. Dies beweist das gleiche, was in „Anmerkung α“ auseinandergesetzt ist.

Anmerkung: Die Identität der äquidistanten Nullpunktsverschiebung mit der Röhrenverschiebung beweist die Lichtgeschwindigkeit der Röntgenstrahlen.

III. Einflußlosigkeit der im Empfänger auftretenden Effekte auf die Resultate von I und II.

IIIa) Die Konstanz des Verhältnisses Nullpunktsverschiebung: Röhrenverschiebung bei verschiedenen Verschiebungen, beweist die Einflußlosigkeit der Ionisationseffekte auf die Einstellung der Null.

IIIb) Die Lage der Maxima bei der absoluten Methode ist bei jeder Verschiebung unabhängig vom Druck.

Anmerkung: Alle Ionisationseffekte hängen von der Strahlungsintensität, vom Druck und vom Potential ab. Wenn also die Ionisationseffekte die Einstellung selbständig beeinflussen würden, so müßte sich (unabhängig vom Eintreffen der Röntgenstrahlen bei einer bestimmten Phase) die Einstellung ändern, wenn Intensität, Potential und Druck geändert würden. Es müßte bei geringer Röhrenentfernung die Einstellung verschieden sein für die gleiche angetroffene Phase, wie sie es bei großer Entfernung ist. Und es müßte bei Antreffen der gleichen Phase, aber schwächerer Amplitude sich die Einstellung ändern, wenn die Potentiale in Betracht kämen.

§ 5. Diskussion der Einwände gegen die Beweiskraft.

Die Experimente I bis III sollen nun nach der Behauptung von Frank und Pohl auch anders erklärbar sein, und zwar so, daß sie für das Problem der Geschwindigkeitsmessung nichts aussagen. Diese Behauptung suchen die Herren durch eigene Experimente zu stützen; sie zeigen, daß sie einzelne Versuche, die in der Arbeit I (Nullmethode) von mir beschrieben sind, mit qualitativ ähnlichen Resultaten ausführen können, ohne daß die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen für ihre Versuche in Betracht kommt. Äußerlich ist hierbei ihre Anordnung im wesentlichen nach meinen Angaben hergestellt. Sie haben aber den Druck im Empfänger und die Erregerschwingung so eingestellt, daß

außer der Hertzschen Welle bei ihren Versuchen eine leuchtende Tesla-Entladung im Empfänger auftritt. Alsdann kommt folgende Erscheinung in Betracht.

Himstedt hat[1]) gezeigt, daß man im Falle einer leuchtenden Tesla-Entladung, in der Nähe der sich entladenden Elektrode, Polarisationsschichten hat, derart, daß freie +-Elektrizität sich in der Nähe der Elektrode befindet, daß alsdann eine Nullzone auf diese Schicht folgt und daß jenseits dieser Nullzone freie, negative Elektrizität mit Hilfe eines Auffängers zur Beobachtung gelangt. Die Lage der Nullzone hängt von sehr viel Veränderlichen ab, unter anderem vom Gasdruck, vom Minimumpotential, von der Spannung, der Elektrodenform usw. Ändert sich einer von diesen Veränderlichen, so ändert sich die Lage der Nullzone.

Frank und Pohl[2]) vertreten nun die Ansicht, daß solche Tesla-Schwingungen die Lage der 0, in meiner Anordnung bei der Nullmethode bedingen. Die 0 würde beobachtet, wenn der Faraday-Zylinder in diese Nullzone zu liegen komme. Verändere man die Stellung der Röhre, so würde die, nach ihnen durch metallische Schirmung nicht zu vermeidende Koppelung des Primär- und Sekundärsystems verändert, infolgedessen liege ein anderes Potential nach der Röhrenverschiebung an der bestrahlten Elektrode als vorher, und hierdurch wäre die Änderung der Lage der Nullzone bedingt. Um die Veränderung wieder zu kompensieren, müsse die Brücke verstellt werden; hierdurch würde die Potentialänderung kompensiert, die durch die veränderte Koppelung bei der Röhrenverschiebung an der bestrahlten Elektrode erzeugt war. Für das Inerscheinungtreten des Effektes sind die Röntgenstrahlen nicht nötig, sie können es aber dadurch werden, daß die Entladung selbst erst durch die Röntgenstrahlen hervorgerufen wird, alsdann könne man erreichen, daß bei aufliegendem Blei auf dem Schutzkasten des Empfängers völlig elektrometrische Ruhe herrsche und daß erst durch Hinzutreten der Röntgenstrahlen die Entladung mitsamt dem Himstedt-Effekt ausgelöst werde. Bei einer solchen Tesla-Entladungseinstellung zeigen Frank und Pohl, daß bei zunehmendem Druck sich die Lage der 0 verändert und daß sie sich ebenfalls verändert, wenn die Potentialamplitude durch Veränderung der Brückenstellung verändert wird.

1) Ann. d. Phys. **68**, 294, 1899.

2) Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 117—136, 1908; beantwortet ebenda 157—200, 1908.

A. Der Himstedt-Effekt.

Wenn man bedenkt, daß sehr viel Gasentladungserscheinungen in sehr analoger Weise von Druck und Potential abhängig sind, so wird man sich nicht wundern können, daß es Erscheinungen geben kann, die hier gar nichts miteinander zu tun haben, und die trotzdem die oben angeführten ähnlichen Abhängigkeiten vom Potential und Druck zeigen, wie sie im Falle des Nullapparates bei mir auftreten.

Will man deshalb sehen, wie weit die Experimente in Beziehung zu meinen oben angeführten und hiermit zum Problem selbst stehen, so muß man untersuchen, wie weit die einzelnen Experimente, also

$$I\alpha,\ I\beta,\ IIa,\ IIb,\ IIc\alpha,\ IIc\beta \text{ und } III,$$

sich ebenfalls durch die Experimente der Herren Frank und Pohl erklären lassen oder wie weit sie experimentell in gleicher Weise ablaufen würden, falls man die Bedingungen von Frank und Pohl zugrunde legt. Man muß nachsehen, ob diese Experimente nicht mit den Frank und Pohlschen Bedingungen in direkten Widerspruch kommen. Es ist unmöglich, hierbei ein einzelnes Experiment allein herauszugreifen; der Vergleich muß sich auf alle erstrecken. Verfährt man so, so zeigt sich für die Frank und Pohlschen Experimente und die oben angeführten eine einzige Koinzidenz. Frank und Pohl konnten nämlich zeigen, daß, wenn sie die Tesla-Anordnung hinreichend unsymmetrisch machen, sie, wie das vordem Himstedt gezeigt hatte, bei Abzweigung der Schwingungen von dieser oder jener Seite des Primärsystems am Elektrometer Ausschläge verschiedenen Vorzeichens erhielten. Dieses Experiment verläuft also qualitativ so, wie das Experiment, das ich oben unter Nr. Iα angeführt habe. Hier haben sie also ein Experiment, bei dem das Antreffen der Phase nicht in Betracht kommt und das trotzdem so verläuft wie Ia.

Unmöglich wird das Experiment aber, wie ebenfalls Himstedt zeigte, in dem Falle Id, selbst für Tesla-Schwingungen, wenn sie die Anordnung symmetrisch machen, wie dies bei mir der Fall ist. Vergleicht man die übrigen Experimente, so ist

Iβ völlig unmöglich für den Himstedt-Effekt auch bei unsymmetrischer Anordnung. Denn im Falle der absoluten Methode sind keine positiven Ionen mehr im Empfänger, infolgedessen würde auch für eine Tesla-Schwingung die Nullzone verschwinden und hiermit der ganze Himstedt-Effekt.

IIa und IIb, die zeigen, daß eine Verspätung des Einsetzens der Röntgenstrahlen eine veränderte Phase beim Eintreffen mit sich bringt,

muß bei Frank und Pohl umgekehrt verlaufen, da die Phase der Hertzschen Welle, die an der schwingenden Elektrode von den Röntgenstrahlen angetroffen wird, bei Frank und Pohl nicht in Betracht kommt. Frank und Pohl heben diesen umgekehrten Verlauf auch ausdrücklich hervor.

Experiment IIcα, die äquidistante Verschiebung von drei Nullpunkten, bei Verschiebung der Röntgenröhre ist unmöglich, denn, wenn auch die Auslösung unabhängig von der Intensität der Röntgenstrahlen ist, so ist doch die Lage der Null beim Himstedt-Effekt von der Potentialamplitude der schwingenden Elektrode abhängig. Die Welle ist aber gedämpft. Es erscheint deshalb überhaupt nicht denkbar, daß man die Grundlage der ganzen Untersuchung, nämlich den Nachweis der Wellenlänge des schwingenden Systems elektrometrisch erhalten könnte, wenn der Himstedt-Effekt als Indikator benutzt wird. Frank und Pohl konnten deshalb auch kein Experiment angeben, welches dieser Grundlage der Untersuchung dem elektrometrischen Nachweis der Welle entspricht.

Experiment IIcβ ist ganz unmöglich, dies ergibt sich wieder daraus, daß bei ausgepumptem Rohr die positiven Ionen fehlen und der ganze Himstedt-Effekt infolgedessen fortfällt.

Experiment III, Unabhängigkeit der Lage der Maxima vom Druck ist ganz unvereinbar mit den Frank und Pohlschen Annahmen, denn der Himstedt-Effekt ist Funktion des Druckes.

Gegenüber der geradezu erdrückenden Zahl der Unterschiede und der Tatsache, daß bei meiner zweiten Durchführung ein so hohes Vakuum im Empfänger war, daß keine positiven Ionen mehr wahrgenommen werden konnten und daß trotzdem die Phasenexperimente wie bei der Nullmethode verliefen, sind die Herren Frank und Pohl auch nicht wieder mit der Behauptung hervorgetreten, daß sich bei dieser zweiten Arbeit der Himstedt-Effekt geltend gemacht hätte.

Bei einer Arbeit, in der die Effekte ohne Vorhandensein positiver Ionen ablaufen, wäre die Heranziehung des Himstedt-Effektes auch geradezu absurd gewesen. Allerdings, eine explizite Erklärung, daß sie den ersten Einwand nicht aufrecht erhalten, haben sie nicht gegeben, sondern sie haben an seine Stelle einen anderen Einwand gesetzt, auf den ich jetzt einzugehen habe. Dies geschieht wieder unter Heranziehung meiner obigen Experimente I bis III, und zwar insoweit sie sich auf die absolute Methode beziehen.

B. Die Interferenz elektrischer Luftwellen.

Die Herren Frank und Pohl haben behauptet, es ließen sich die Erscheinungen, die in meiner zweiten Arbeit beschrieben sind, quantitativ dadurch erklären, daß der elektrostatische Schutz des Sekundärsystems unvollkommen gewesen sei. Infolgedessen sei die elektrische Luftwelle des Primärsystems an der bestrahlten Elektrode zur Interferenz mit der zu dieser Elektrode direkt zugeführten Hertzschen Welle gekommen. Bei Veränderung der Röhrenstellung bzw. Brückenstellung erhalte man infolgedessen ein Interferenzpotential, das elektrometrisch feststellbar sei, wenn Röntgenstrahlen in den Empfänger gelangen. Solange die Röntgenstrahlen durch Blei abgeschirmt sind, könne man diese Interferenzschwankungen nicht wahrnehmen, da erst die Zulassung dieser Röntgenstrahlen die Möglichkeit für die Elektrometerbeobachtung des variierten Elektrodenpotentials ergeben.

Dieser Standpunkt kommt auf die Behauptung heraus, daß man Erscheinungen, wie die von mir beschriebenen, auch dadurch erhalten kann, daß man an Stelle der von der Röntgenröhre allein emittierten periodischen Röntgenstrahlen ein Gemisch hätte, nämlich kontinuierliche Röntgenstrahlen einerseits und Hertzsche Luftschwingungen andererseits. Es ist also der Fall, den mein obiges Experiment II behandelt und durch seinen Ablauf ausschließt.

Wir wollen ihn aber zunächst unabhängig hiervon diskutieren: Nur dann, wenn infolge der Interferenz der Hertzschen Welle sich Maxima an der bestrahlten Elektrode ergeben, bekäme man bei Bestrahlung mit kontinuierlichen Röntgenstrahlen elektrometrische Maxima. Eine solche Interferenz, bei der also elektrische Luftwellen mit Drahtwellen am Ende eines Drahtes interferieren, erscheint an sich möglich. Auch daß man mit Hilfe der Röntgenbestrahlung den elektrometrischen Nachweis ermöglicht und saubere, elektrometrische Kurven erhält, welche die Wellenlänge des schwingenden Systems innerhalb weniger Prozente ergeben, wäre wohl prinzipiell als experimentell durchführbar zu betrachten, aber vorausgesetzt wäre, daß die elektrischen Luftwellen des Gebers die von gleicher Periodizität mit den Drahtwellen sind, ungestört zum Drahtende gelangen könnten. Man stelle sich aber vor, daß hier der Empfänger in einem Metallkasten sich befindet, der keine Öffnung im Deckel hat, daß ferner die ganze Brückenzuführung in einem Metallkasten sich befindet, der ebenfalls in der horizontalen Fläche nur dort durchbohrt ist, wo die Koppelungsabnahme einen Durchtritt des Drahtes durch die Wand erforderlich macht: Dann ist

durch diese Anordnung direkt gegeben, daß die von oben kommende elektrische Luftwelle, die zur Elektrode gelangen soll, nur durch eine seitliche Öffnung an der vertikalen Wand des in ihrem Wege befindlichen Metallkastens in das Innere gelangen könnte. Da nämlich die Luftwelle das Fenster nicht durchdringt, muß sie an einer Außenwand des Empfängerkastens der etwa 1 qm Oberfläche hat, entlang, dann muß sie an der seitlichen Öffnung des Metallkastens scharf umbiegen, um auf die Innenfläche des Kastens zu gelangen, der an mehreren Stellen gesonderte Erdleitungen hat. Die Luftwelle kann nur so der Innenseite des Kastens und dem Fenster des Empfängers ein Potential von der Periodizität der Hertzschen Welle erteilen. Nur so, denn die entgegenstehende Ansicht von Frank und Pohl, daß auch bei gänzlicher Einkapselung des Empfängers (nämlich bei Abschaltung der Koppelungsdrähte von den Primärdrähten) durch das Metall hindurch elektrische Luftwellen dringen könnten, ist prinzipiell unmöglich und so elementar falsch, daß sich jedes Wort darüber erübrigt. Der hier substituierte Fall aber ist wenigstens ein denkbarer; aber jeder Experimentator weiß, daß er praktisch unmöglich ist: Denn die Schwierigkeit eines Interferenzversuches mit elektrischen Schwingungen, bei welchem eine Luftwelle von 60 cm halber Wellenlänge mit einer Drahtwelle von gleicher Länge zu einer Interferenz gebracht werden soll, welche die exakte Wellenmessung innerhalb weniger Prozente ermöglicht, ist an sich nicht gering; wenn aber jemand behauptet, er könne ein solches Interferenzexperiment ausführen, wenn in den Gang der Luftwelle ein Metallkasten gestellt wird von der Beschaffenheit, daß die Luftwelle nur durch eine seitliche Öffnung in das Innere des Kastens gelangen kann, wenn er behauptet, er könne bei einer solchen Anordnung saubere elektrische Wellen mit Hilfe von Röntgenstrahlen durch Elektrometerausschläge nachweisen, so würde eine solche Behauptung für niemanden, der je mit Hertzschen Wellen experimentiert hat, diskutabel erscheinen; aber selbst wenn man, vielleicht in Würdigung der Größe der Schwierigkeiten des hier experimentell zu bemeisternden Problems der Röntgenstrahlgeschwindigkeitsmessung, diesen experimentell m. E. nicht zu zwingenden Fall hier zur Diskussion zulassen wollte, so würde, unabhängig von dem Resultat, zu dem sie führt, durch Experiment IIa und b direkt bewiesen, daß nicht die Interferenz einer elektrischen Luftwelle, sondern die Ankunftszeit der periodischen Röntgenstrahlen, die Elektrometerausschläge in der Anordnung der absoluten Methode bedingen. Denn durch Drehung des Röntgenrohres um 180° (Experiment IIa) würde nichts geändert an

der eventuellen Emission einer Luftwelle, es dürfte sich also auch keine Phasenverschiebung am Elektrometer ergeben, denn das Interferenzpotential wäre ja das gleiche wie vor der Drehung.

Die Experimente, die zur Klarlegung dieser sich nun über Jahre hinziehenden Untersuchung und Diskussion direkt notwendig erscheinen, sind in dieser Zusammenfassung herangezogen worden. Sie genügen, um die Eindeutigkeit der Lösung der Fragenstellung zu zeigen. Möglich, daß sich ein oder das andere Experiment, wenn es allein stände, anders deuten ließe; für die angeführten Experimente zusammengenommen, ist dies nicht möglich und auch tatsächlich nie versucht worden, denn die Einwände wurden nur so vorgebracht, daß einzelne Experimente zu ihrer Stütze herangezogen wurden, und die widersprechenden Experimente (z. B. II in dem zweiten Einwand) nicht diskutiert wurden.

Wenn ein Forscher es unternimmt, die hier in I bis III mitgeteilten Tatsachen zusammengenommen auf die Verträglichkeit mit einer anderen Deutung zu prüfen, so kann er unmöglich zu einem Schluß kommen, der von dem hier gezogenen verschieden wäre.

Leipzig, November 1911.

(Eingegangen 28. November 1911.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen, unselbständige Strömung.

J. S. Townsend, Charges on ions in gases. Phil. Mag. **22**, 204—211, 1911.

W. H. Bragg, The mode of ionization by X-rays. Phil. Mag. **22**, 222 bis 223, 1911.

T. S. Taylor, On the ionization of different gases by the alpha particles from polonium and the relative amounts of energy required to produce an ion. Sill. Journ. **31**, 249—256, 1911.

O. Lodge, The mode of conduction in gases illustrated by the behaviour of electric vacuum valves. Phil. Mag. **22**, 1—7, 1911.

M. de Broglie u. **L. Brizard,** Über gewisse Ionisationseffekte von Gasen, die in Gegenwart von nichtradioaktiven Körpern beobachtet werden. Aktivität und Lumineszenz des Chininsulfats. Le Rad. **8**, 181—186, 1911.

F. C. Gates, The conductivity of air caused by certain chemical changes. 12 S. Philadelphia 1909.

M. Reinganum, Ionenbeweglichkeit in Gasen. I. Phys. Zeitschr. **12**, 575 bis 580, 1911. II. Ebenda **12**, 666—671, 1911.

W. Duane, Sur la masse des ions gazeux. C. R. **153**, 336—339, 1911.

J. Franck u. **L. Meitner,** Über radioaktive Ionen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 671—675, 1911.

E. Besson, Sur la dissymmétrie des ions positifs et négatifs relativement à la condensation de la vapeur d'eau. C. R. **153**, 250—254, 408, 1911.

G. C. Schmidt, Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen. Ann. d. Phys. **35**, 401—443, 1911.

A. Bernini, Contributo allo studio della velocità degli ioni di fiamma. Cim. **2**, 101—130, 1911.

F. Haber u. **G. Just,** Reaktionsaktivität. Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 592, 1911.

J. R. Wright, The positive potential of aluminium as a function of the wave-length of the incident light. Phys. Rev. **33**, 43—52, 1911.

J. Elster u. **H. Geitel,** Über den lichtelektrischen Effekt im Ultrarot und einige Anwendungen hochempfindlicher Kaliumzellen. Phys. Zeitschr. **12**, 758—761, 1911.

J. Elster u. **H. Geitel,** Weitere Untersuchungen an photoelektrischen Zellen mit gefärbten Kaliumkathoden. Phys. Zeitschr. **12,** 609—614, 1911.

O. v. Baeyer u. **A. Tool,** Die Anfangsgeschwindigkeit lichtelektrisch ausgelöster Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 569—572, 1911.

L. Amaduzzi, L' effetto Hallwachs nel selenio cristallino. Rend. di Bol. **14,** 39—47, 1909/10.

P. Lenard u. **C. Ramsauer,** Über die Wirkungen sehr kurzwelligen ultravioletten Lichtes auf Gase und über eine sehr reiche Quelle dieses Lichtes. IV. Teil. Über die Nebelkernbildung durch Licht in der Erdatmosphäre und in anderen Gasen und über Ozonbildung. Ber. Heidelb. Ak. 1911, 16. Abh.

G. Szivessy u. **K. Schäfer,** Über die Erhöhung des elektrischen Leitvermögens bei flüssigen Dielektrika durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Ann. d. Phys. **35,** 511—523, 1911.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

J. Zeleny, On the presence in point discharge of ions of opposite sign. Phys. Rev. **33,** 70—73, 1911.

E. H. Riesenfeld, Stille elektrische Entladungen in Gasen bei Atmosphärendruck. Zeitschr. f. Elektrochem. **17,** 725—731, 1911.

A. Wehnelt, Über die Zuverlässigkeit von Sondenmessungen im dunkeln Kathodenraume. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 505—512, 1911.

A. Wehnelt, Berichtigung zur Arbeit: Über die Zuverlässigkeit der Sondenmessungen im dunkeln Kathodenraume. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 693, 1911.

W. Matthies, Über eine neue Methode zur Bestimmung des Potentialgradienten bei der Glimm- und Bogenentladung in zylindrischen Glas- und Quarzröhren. Verh. d. D. Phys. Ges. **13,** 552—568, 1911.

E. W. B. Gill, The intensity of the ultraviolet light emitted by an electrical discharge at low pressures. Phil. Mag. **22,** 412—418, 1911.

A. Chassy, Conductibilité des gaz à la pression atmosphérique sous l'influence d'une haute tension alternative. Journ. de phys. **1,** 737—744, 1911.

O. Kruh, Über das Ingangsetzen eines Quecksilberlichtbogens. Elektrot. u. Masch. **29,** 615—621, 1911.

A. Pflüger, Ist der elektrische Lichtbogen ein „Geschoßhagel" oder ein „Pumpenstrahl"? Ann. d. Phys. **36,** 187—190, 1911.

J. C. Hubbard, Spark length, potential and frequency of oscillation: the „lag effect" in electric discharge. Phys. Rev. **32,** 565—580, 1911.

E. H. Williams, Spark discharge at very small distances. Phys. Rev. **32,** 585—590, 1911.

F. Rother, Der Elektrizitätsübergang bei sehr kleinen Kontaktabständen. Phys. Zeitschr. **12,** 671—674, 1911.

A. Righi, Sulla ionizzazione dell' aria entro un tubo di scarica posto nel campo magnetico. Rend. di Bol. **14,** 49—58, 1909/10.

A. Righi, Sul potenziale necessario a provocare la scarica in un gas posto nel campo magnetico. Rend. di Bol. **14,** 151—177, 1910.

A. Righi, Nuove ricerche sul potenziale di scarica nel campo magnetico. Cim. **2,** 5—38, 1911. Mem. di Bol. **8,** 61—87, 1911.

A. Righi, Dell' influenza del campo magnetico sull' intensità di corrente nell' aria rarefatta. Linc. Rend. **20,** 167—170, 1911.

A. Righi, Due nuove esperienze sui raggi magnetici. Linc. Rend. **20,** 163—167, 1911.

F. E. Nipher, Theories of electrical discharge. Science **34,** 282—283, 1911.

3. Elektrische Strahlen.

A. Bestelmeyer, Die Bahn der von einer Wehneltkathode ausgehenden Kathodenstrahlen im homogenen Magnetfeld. Ann. d. Phys. **35,** 909 bis 930, 1911.

J. Malassez, Recherches sur les rayons cathodiques. Deuxième partie. Ann. chim. phys. **23,** 397—424, 1911. Troisième partie. **23,** 491—521, 1911.

L. Houllevigue, Sur les rayons cathodiques produits à l'intérieur des lampes à incandescence. C. R. **152,** 1846—1849, 1911.

N. Campbell, Delta rays. Phil. Mag. **22,** 276—302, 1911.

J. Danysz, Sur les rayons β de la famille du radium. C. R. **153,** 339 bis 341, 1911.

A. S. Eve, On the coefficient of absorption by air of the beta rays from radium *C.* Phil. Mag. **22,** 8—17, 1911.

W. Schaposchnikowa, Zur Frage nach den sekundären β-Strahlen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43,** 187—195, 1911.

W. Wien, Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Kanalstrahlen. Berl. Ber. 1911, S. 773—783.

T. S. Taylor, On the ionization of different gases by the alpha particles from polonium and the relative amounts of energy required to produce an ion. Sill. Journ. **31,** 249—256, 1911.

E. C. Snow, Note on the paper by Prof. E. Rutherford and H. Geiger on „the probability variations in distribution of α particles". Phil. Mag. **22,** 198—200, 1911.

4. Die Ionen in Metallen.

J. Clay, Der galvanische Widerstand von Metallen und Legierungen bei tiefen Temperaturen. Jahrb. d. Rad. u. El. **8,** 383—406, 1911.

J. W. Nicholson, On the number of electrons concerned in metallic conduction. Phil. Mag. **22,** 245—266, 1911.

O. M. Corbino, Lo studio sperimentale del fenomeno di Hall e la teoria elettronica dei metalli. Linc. Rend. **20,** 914—920, 1911; Cim. **2,** 39 bis 46, 1911.

E. van Aubel, Sur le phénomène de Hall et l'effet thermomagnétique transversal dans le graphite. C. R. **153,** 331—333, 568—569, 1911.

K. Steinberg, Über den Halleffekt bei jodhaltigem Kupferjodür. Ann. d. Phys. **35,** 1009—1033, 1911.

A. L. Bernoulli, Das Nernstsche Wärmetheorem und die Thermodynamik der thermoelektrischen Erscheinungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 573 bis 583, 1911.

J. Weiß, Einiges aus der Theorie der Thermoelektrizität. Zeitschr. f. phys. Unterr. **24**, 238—248, 1911.

C. Doelter, Über die elektrische Leitfähigkeit und das Verhalten der Diamanten bei hohen Temperaturen. Monatsh. f. Chem. **32**, 275—298, 1911.

A. A. Sommerville, Temperature coefficients of electrical resistance. III. Phys. Rev. **33**, 77—80, 1911.

W. Broniewski, Recherches sur les propriétés électriques des alliages d'aluminium. Thèse. 139 p. Paris 1911.

E. Wilson, The electrical conductivity of light aluminium alloys. Electrician **67**, 907—908, 1911.

S. Pienkowski, Sur l'influence de la lumière sur la conductibilité des couches minces d'or et d'argent. Bull. de Belg. 1911, p. 603—604.

F. C. Brown, The nature of light action in selenium. Phys. Rev. **33**, 1—26, 1911.

A. R. Meyer, Über die Änderung des elektrischen Widerstandes reinen Eisens mit der Temperatur in dem Bereiche 0° bis 1000° C. 38 S. Diss. Greifswald 1911.

E. Wagner, Über den Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Stellung der Metalle in der thermoelektrischen Spannungsreihe. 46 S. Diss. München 1909.

J. D. H. Dickson, Thermoelectric diagram from — 200° C to 100° C deduced from the observations of Prof. Dewar and Fleming. Trans. Edinburgh Soc. **47**, 737—791, 1911.

5. Ionisation in Elektrolyten.

G. Urbain, Sur quelques objections faites récemment par M. A. Colson à la theorie des ions. Bull. soc. chim. **9**, 753—758, 1911.

A. Benrath u. **J. Wainoff,** Über die elektrische Leitfähigkeit von Salzen und Salzgemischen. Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 257—268, 1911.

H. M. Dawson and **M. S. Leslie,** Ionization in non aqueous solvents. Part I. Journ. chem. soc. **100**, 793, 1911.

W. C. Bray and **F. L. Hunt,** Conductivity of aqueous solutions of sodium chloride, hydrochloric acid, and their mixtures. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 781—795, 1911.

F. L. Hunt, Conductivity and ionization of certain salts at 18° and 25°. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 795—803, 1911.

A. Sacharew, Elektrizitätsleitung von Lösungen in Essig- und Propionsäure. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, chem. T., 526—534, 1911.

A. Sacharew, Anomale Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit. Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **43**, chem. T., 534—548, 1911.

K. Schneider, Die innere Reibung wässeriger Lösungen von Kalisalzen und Chloriden und ihr Zusammenhang mit der elektrolytischen Leitfähigkeit. 38 S. Diss. Rostock 1910.

G. Jaffé, Über einen Fall von elektrolytischem Sättigungsstrom. Ann. d. Phys. **36**, 25—48, 1911.

F. Körber, Zu Herrn Lussanas Bemerkung: Über den Einfluß von Druck und Temperatur auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 420—422, 1911.

A. Mazzucchelli, Numeri di trasporto e complessità moleculare. Linc. Rend. **20**, 124—129, 1911.

O. Scarpa, Sul calcolo dei numeri di trasporto reali. Cim. **2**, 141—150, 1911.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

R. C. Tolman, Die durch Zentrifugalbewegung in Lösungen hervorgebrachte elektromotorische Kraft. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 121 bis 147, 1911.

A. Lapworth and **J. R. Partington,** Electromotive forces in alcohol. Part I. Concentration cells with electrodes reversible to chlorine ions. Journ. chem. soc. **99**, 1417—1427, 1911.

G. Guglielmo, Sulla sede della forza elettromotrice delle coppie voltaiche. Cim. **2**, 47—54, 1911.

G. Guglielmo, Sul valore delle componenti della forza elettromotrice della coppia Daniell. Cim. **2**, 55—62, 1911.

P. J. H. van Ginneken u. **H. R. Kruyt,** Zur Theorie der Normalelemente. Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 744—760, 1911.

P. Bechterew, Untersuchung einiger galvanischer Elemente mit Kohlenanoden. Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 851—877, 1911.

G. Szivessy, Über den Voltaeffekt bei Kristallen. Ann. d. Phys. **36**, 183 bis 186, 1911.

T. Pionchon, Sur un effet électrique du déplacement relatif d'un métal et d'un électrolyte au contact. C. R. **153**, 47—49, 1910.

R. Kandidow, Über elektrokapillare Erscheinungen an der Grenze zwischen nicht mischbaren Flüssigkeiten. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 143—147, 1911.

Ch. M. van Deventer, Über die Selbstveredlung mit einem Halbisolator in Beziehung zu Konzentrationszellen. Chem. Weekblad 8, 468—472 1911.

M. Le Blanc, Über eine chemisch passive unpolarisierbare Elektrode. Zeitschr. f Elektroch. **17**, 677—679, 1911.

D. Reichinstein, Die chemische Polarisation der umkehrbaren elektrolytischen Elektrode. Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 699—719, 1911.

O. P. Watts, Polarisation in its relation to the decomposition pressure of electrolytes. Trans. Amer. Electroch. Soc. **19**, 91—106, 1911.

G. A. Hulett, Merkurosulfat als Depolarisator in Normalelementen. Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 411—419, 1911.

E. Grave, Neue Untersuchungen über die Passivität von Metallen. Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 513—576, 1911.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

R. Pohl, Bericht über die Methoden zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums. Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 406—439, 1911.

E. Weiß, Ladungsbestimmungen an Silberteilchen. Phys. Zeitschr. **12**, 630 bis 633, 1911.

K. Przibram, Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen. Beiträge zur Frage des elektrischen Elementarquantums. IV. Wien. Ber. **120**, 639—662, 1911.

W. F. G. Swann, Correction to Dr. W. F. G. Swann's paper on the „longitudinal and transverse mass of an electron". Phil. Mag. **22**, 223, 1911.

S. B. Mc Laren, The emission and absorption of energy by electrons. Phil. Mag. **22**, 66—83, 1911.

G. H. Livens, The initial accelerated motion of a rigidly charged dielectric sphere. Phil. Mag. **22**, 169—173, 1911.

E. Wiechert, Relativitätsprinzip und Äther. Phys. Zeitschr. **12**, 689—707, 737—758, 1911.

M. Planck, Zur Hypothese der Quantenemission. Berl. Ber. **1911**, 723 bis 731.

J. H. Poynting, On small longitudinal material waves accompanying light waves. Proc. Roy. Soc. **85**, 474—476, 1911.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

R. Ortvay, Über die Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten bei hohem Druck. Ann. d. Phys. **36**, 1—24, 1911.

L. Schiller, Die Änderung der Dielektrizitätskonstante des Kautschuks bei Zug senkrecht zu den Kraftlinien. Ann. d. Phys. **35**, 931—982, 1911.

L. Malclès, Sur l'effet dit „de pénétration" dans les diélectriques. Ann. chim. phys. **23**, 348—363, 1911.

H. Löwy, Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit der Gesteine. Ann. d. Phys. **36**, 125—133, 1911.

R. Gans, Zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus. 2. Mitteilung. Gött. Nachr. **1911**, 118—164.

P. Debye, Sur les écarts de la loi de Curie-Langevin et leurs relations avec l'hypothèse. Arch. sc. phys. et nat. **32**, 151—153, 1911.

P. Ehrenfest, Das Magneton. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 126 bis 143, 1911.

E. Daniele, Sull' induzione magnetica di un involucro ellissoidico. Cim. **2**, 131—140, 1911.

C. Statescu, Solutions de sels magnétiques hétérogènes dans un champ magnétique hétérogène. C. R. **153**, 547—549, 1911.

P. Pascal, Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution (10. note). Bull. soc. chim. **9**, 809—812, 1911.

T. Guesotto e **M. Binghinotto,** Costanti magnetiche de leghe debolmente magnetiche. Atti di Veneto **69**, 1341—1399, 1911.

M. Hanriot et **F. Raoult,** Sur les coefficients d'aimantation de l'or. C. R. **153**, 182—185, 1911.

F. Behnsen, Der Einfluß von Oxydbildung und thermischer Behandlung auf den Magnetismus des Kupfers. 40 S. Diss. Halle a. S. 1911.

E. Wedekind u. **Th. Veit,** Über einige weitere ferromagnetische Verbindungen des Mangans. Chem. Ber. **44**, 2663—2670, 1911.

P. Weiss et **G. Foex,** Étude de l'aimantation des corps ferromagnétiques au dessus du point de Curie. Journ. de phys. **1**, 744—753, 1911.

M. B. Noir, On the influence of temperature upon the magnetic properties of a graded series of carbon steels. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **81**, 505—516, 1911.

W. Brown, Mechanical stress and magnetisation of nickel. Proc. Dublin Soc. **12**, 500—518, 1910.

W. Brown, Mechanical stress and magnetisation of nickel and the subsidence of torsional oscillations in nickel and iron wires when subjected to the influence of longitudinal magnetic fields. Proc. Dublin Soc. **13**, 28—48, 1911.

F. Piola, Magnetizzazzione, temperatura e campo magnetico nel ferro. Atti elettrot. ital. **15**, 501—521, 1911.

E. H. Williams, Increase of magnetic induction in nickel bars due to transverse joints. Phys. Rev. **33**, 60—64, 1911.

C. F. Burgess and **J. Aston,** Some alloys for permanent magnets. Electrician **67**, 735—736, 1911.

S. Hilpert u. **E. Colver-Glauert,** Über die magnetischen Eigenschaften von Nickelstahlen. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 750—761, 1911.

E. K. Scott, Permanent magnets. Electrician **67**, 826—827, 1911.

R. Gans, Bemerkung zu den Untersuchungen der Herren W. Kaufmann und W. Meier über „Magnetische Eigenschaften elektrolytischer Eisenschichten". Phys. Zeitschr. **12**, 811—812, 1911.

E. Take, Alterungs- und Umwandlungsstudien an Heuslerschen ferromagnetisierbaren Aluminium-Manganbronzen, insbesondere an Schmiedeproben. Abh. Ges. Wiss. Göttingen, **8**, Nr. 2, 1911.

D. Steiner, Die Hysteresisverluste der ferromagnetisierbaren Manganaluminiumbronzen in Abhängigkeit von der Frequenz des Wechselfeldes. Ann. d. Phys. **35**, 727—754, 1911.

9. Thermische Strahlung, Absorption, Emission und Dispersion fester und flüssiger Körper.

M. Planck, Zur Hypothese der Quantenemission. Berl. Ber. **1911**, 723 bis 731.

P. Ehrenfest, Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle? Ann. d. Phys. **36**, 91—118, 1911.

L. Natanson, Über die statistische Theorie der Strahlung. Phys. Zeitschr. **12**, 659—666, 1911.

W. H. Westphal, Zur Dynamik der bewegten Hohlraumstrahlung. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 607—611, 1911.

Ch. Féry et **M. Drecq,** Sur la constante de la loi du rayonnement. Journ. de phys. **1**, 551—559, 1911.

A. Foix, Sur le rayonnement du manchon Auër et des corps amorphes en général. Ann. chim. phys. **28**, 281—347, 1911.

W. W. Coblentz, A characteristic of spectral energy curves. A correction. Phys. Rev. **32**, 591—592, 1911.

E. Baisch, Versuche zur Prüfung des Wien-Planckschen Strahlungsgesetzes im Bereich kurzer Wellenlängen. Ann. d. Phys. **35**, 543 bis 590, 1911.

H. Buisson et **Ch. Fabry,** Sur la mesure des intensités des diverses radiations d'un rayonnement complexe. C. R. **152**, 1838—1841, 1911.

H. Buisson et **Ch. Fabry,** Sur la dépense d'énergie nécessaire pour produire l'unité d'intensité lumineuse. C. R. **153**, 254—255, 1911.

W. W. Strong, Spectroscopic evidences of molecular dustering. Phys. Rev. **32**, 621—624, 1911.

R. A. Houstoun, The absorption of light by inorganic salts. I. Aqueous solutions of cobalt salts in the infrared. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **31**, 521—529, 1911.

R. A. Houstoun and **A. R. Brown,** The absorption of light by inorganic salts. II. Aqueous solutions of cobalt salts in the visible spectrum. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **31**, 530—537, 1911.

R. A. Houstoun, The absorption of light by inorganic salts. III. Aqueous solutions of nickel salts in the visible spectrum and the infrared. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **31**, 538—546, 1911.

R. A. Houstoun and **J. S. Anderson,** The absorption of light by inorganic salts. IV. Aqueous solutions of cobalt and nickel salts in the ultraviolet. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **31**, 547—558, 1911.

G. P. Baxter and **T. S. Woodward,** Absorption spectrum of solutions of neodymium chloride. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 270—272, 1911.

G. Langford, The selective reflection of ortho-, meta- and pyro-phosphates in the infrared spectrum. Phys. Rev. **33**, 131—151, 1911.

H. Koch, Das Absorptionsspektrum des Anilins im Ultravioletten. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **9**, 401—414, 1911.

K. H. Meyer u. **H. Wieland,** Über das Absorptionsspektrum des Triphenylmethyls und der Triphenylcarbinolsalze. Chem. Ber. **44**, 2557—2559, 1911.

H. Stobbe, Die Fulgide. I. Beziehung zwischen Farbe und Konstitution der Fulgide. Lieb. Ann. **380**, 2—17, 1911.

H. Stobbe, Die Fulgide. II. Thermochromieerscheinungen. Lieb. Ann. **380**, 17—26, 1911.

H. Ley u. **K. v. Engelhardt,** Über die Farbe der Jodlösungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**, 55—62, 1911.

G. Le Bon, Sur les variations de transparence du quartz pour la lumière

ultraviolette et sur la dissociation de la matière. C. R. **153**, 49—51, 1911.

C. Schell, Photographisch-photometrische Absorptionsmessungen an Jodsilber im ultravioletten Spektrum. Ann. d. Phys. **35**, 695—726, 1911.

A. Stephenson, On absorption and dispersion. Phil. Mag. **22**, 303—305, 1911.

C. R. Crymble, Die Beziehung zwischen dem Absorptionsspektrum metallischer Ionen und ihrer Valenz. Proc. chem. soc. **27**, 68—69, 1911.

J. Becquerel, Selektive Absorption und Dispersion des Lichtes in festen Körpern bei verschiedener Temperatur. Le Rad. **7**, 236—237, 1910.

J. Boussinesq, Calcul de l'absorption dans les cristaux translucides, pour les systèmes d'ondes planes latéralement indéfinies. C. R. **152**, 1808 bis 1813, 1911.

J. Boussinesq, Calcul de l'absorption dans les cristaux translucides, pour un pinceau de lumière parallèle. C. R. **153**, 16—21, 1911.

H. du Bois u. **G. J. Elias,** Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung bei selektiven Absorptions- und Fluoreszenzspektren. (Zweite Mitteilung.) Ann. d. Phys. **35**, 617—678, 1911.

K. Auwers u. **F. Eisenlohr,** Spektrochemische Untersuchungen. (Zweite Mitteilung.) Über Refraktion und Dispersion von Substanzen mit einem Paar konjugierter Doppelbindungen. Journ. f. prakt. Chem. **84**, 1—36, 1911.

K. Auwers u. **F. Eisenlohr,** Spektrochemische Untersuchungen. (Dritte Mitteilung.) Über Refraktion und Dispersion von Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern mit mehrfachen zusammenhängenden Konjugationen. Journ. f. prakt. Chem. **84**, 37—121, 1911.

J. W. Nicholson, Note on the optical properties of fused metals. Phil. Mag. **22**, 266—268, 1911.

L. P. Wheeler, An experimental investigation on the reflexion of light at certain metal-liquid surfaces. Phil. Mag. **22**, 229—245, 1911.

G. P. Baxter, A. C. Boylston, E. Mueller, N. H. Black and **Ph. B. Goode,** Refractive power of the halogen salts of lithium, sodium and potassium in aqueous solution. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 901—922, 1911.

G. P. Baxter, L. L. Burgess u. **H. W. Daudt,** Der Brechungsindex des Wassers. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 893—901, 1911.

F. Paschen, Über die Dispersion des Quarzes im Ultrarot. Ann. d. Phys. **35**, 1005—1008, 1911.

L. Tschugaeff, Über einen neuen Typus der normalen Rotationsdispersion. Ein Beitrag zur Kenntnis der optischen Superposition. Chem. Ber. **44**, 2023—2030, 1911.

G. Meslin, Sur les vitesses des circulaires inverses dans la polarisation rotatoire. C. R. **152**, 1841—1843, 1911.

P. Gaubert, Sur les indices de réfraction des cristaux liquides. C. R. **153**, 573—576, 1911.

H. Malosse, Pouvoir rotatoire spécifique du camphre dissous dans l'acetone. C. R. **153**, 56—57, 1911.

E. Liebreich, Über die optischen Temperaturkoeffizienten für Steinsalz,

Sylvin und Fluorit im Bereich der tieferen Temperaturen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 700—710, 1911.

G. Bruhat, Étude du dichroïsme rotatoire d'un composé organique défini (diphényl-bornyldithiouréthone). C. R. **153**, 248—250, 1911.

A. Cotton, Dichroïsme circulaire et dispersion rotatoire. C. R. **153**, 245 bis 247, 1911.

L. Tchugaeff et **P. Koch,** Sur une anomalie de la réfraction moléculaire dans la série des glycoximes substituées. C. R. **153**, 259—261, 1911.

Th. P. Hilditch, Die Wirkung molekularer Symmetrie auf die optische Aktivität und das relative Rotationsvermögen von aromatischen Stellungsisomeren. Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 482—497, 1911.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

F. Kaempf, Fluoreszenzabsorption und Lambertsches Absorptionsgesetz beim Fluoreszein. Phys. Zeitschr. **12**, 761—763, 1911.

P. Rabe u. **O. Marschall,** Fluoreszenzerscheinungen bei Chinaalkaloiden. Zur Kenntnis der Chinaalkaloide. XIII. Lieb. Ann. **382**, 360—364, 1911.

H. du Bois u. **G. J. Elias,** Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung bei selektiven Absorptions- und Fluoreszenzspektren. (Zweite Mitteilung.) Ann. d. Phys. **35**, 617—678, 1911.

E. Goldstein, Über die Untersuchung der Emissionsspektra fester aromatischer Substanzen mit dem Ultraviolettfilter. Phys. Zeitschr. **12**, 614 bis 620, 1911.

M. de Broglie u. **L. Brizard,** Über gewisse Ionisationseffekte von Gasen, die in Gegenwart von nichtradioaktiven Körpern beobachtet werden. Aktivität und Lumineszenz des Chininsulfats. Le Rad. **8**, 181—186, 1911.

J. A. Dzierbicki, Über die Phosphoreszenzspektren einiger aromatischer Verbindungen bei niedriger Temperatur. Diss. Freiburg 1910.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

F. Horton, On the origin of spectra. Phil. Mag. **22**, 214—219, 1910.

J. Stark, Bemerkung zu der Mitteilung des Herrn Baerwald: „Untersuchung der Einwirkung des Magnetfeldes auf den Dopplereffekt der Kanalstrahlen.“ Ann. d. Phys. **35**, 755—760, 1911.

H. Baerwald, Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn Stark zu meiner Mitteilung über die Untersuchung der Einwirkung des Magnetfeldes auf den Dopplereffekt der Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **36**, 203—206, 1911.

J. Stark, Antwort auf die Bemerkung des Herrn Baerwald, betreffend die Einwirkung des Magnetfeldes auf den Dopplereffekt der Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **36**, 859—860, 1911.

F. Lunkenheimer, Über das Intensitätsverhältnis der Serienlinien des Wasserstoffs im Kanalstrahlenspektrum. Ann. d. Phys. **36**, 134—152, 1911.

J. Stark, Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn Lunkenheimer über das Intensitätsverhältnis der Serienlinien des Wasserstoffs im Kanalstrahlenspektrum. Ann. d. Phys. **36**, 861—865, 1911.

G. Stead, On the anode and cathode spectra of various gases and vapors. Proc. Roy. Soc. **85**, 393—401, 1911.

G. v. Ubisch, Schwingungszahl und Dämpfung im leuchtenden und nichtleuchtenden *Na*-Dampfe. Ann. d. Phys. **35**, 790—816, 1911.

W. Steubing, Versuche zu der Arbeit von Herrn Wood: Eine neue strahlende Emission seitens des Funkens. Phys. Zeitschr. **12**, 626—630, 1911.

H. Kayser, Erwiderung an die Herren Steubing und Stark. Ann. d. Phys. **35**, 608—612, 1911.

F. Paschen, Über die Seriensysteme in den Spektren von Zink, Kadmium und Quecksilber. II. Ann. d. Phys. **35**, 860—880, 1911.

F. Paschen, Kritisches zur genauen Wellenlängenmessung ultraroter Spektrallinien. Ann. d. Phys. **36**, 191—197, 1911.

R. Rossi, The effect of pressure on the arc spectrum of vanadium. Astrophys. Journ. **34**, 21—25, 1911.

A. S. King, The effect of pressure upon electric furnace spectra. Astrophys. Journ. **34**, 37—56, 1911.

J. Barnes, The spectra of aluminium, copper and magnesium in the arc under reduced pressure. Astrophys. Journ. **34**, 159—163, 1911.

Chr. Füchtbauer, Über eine Methode zur Untersuchung von Absorptionslinien mit dem Stufengitter und über die Veränderung von Absorptionslinien durch fremde Gase. Phys. Zeitschr. **12**, 722—725, 1911.

R. Fortrat, Sur les spectres de bandes. Arch. sc. phys. et nat. **31**, 550 bis 554, 1911.

C. Porlezza e **G. Norzi,** Contributo alla conoscenza del secondo spettro dell' idrogeno. Linc. Rend. **20**, 819—828, 1911.

C. Porlezza, Contributo alla conoscenza del secondo spettro dell' idrogeno. II. Linc. Rend. **20**, 176—183, 1911.

Ch. Fabry et **H. Buisson,** Sur le rayonnement des lampes à vapeur de mercure. C. R. **153**, 93—95, 1911.

V. Henri, Étude du rayonnement ultraviolet des lampes à vapeur de mercure en quartz. C. R. **153**, 265—267, 1911.

V. Henri, Influence de diverses conditions physiques sur le rayonnement ultraviolet des lampes à vapeur de mercure en quartz. C. R. **153**, 426 bis 429, 1911.

A. Perot, Sur la luminescence de l'arc au mercure dans le vide. Journ. de phys. **1**, 609—626, 1911.

L. Dunoyer, Recherches sur la fluorescence des vapeurs des métaux alcalins. C. R. **153**, 208—210, 1911.

F. L. Wagner, Das ultraviolette Funkenspektrum der Luft. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**, 69—89, 1911.

G. Meslin, Étude sur la structure des raies spectrales à l'aide d'appareils à grande dispersion. Ann. chim. phys. **24**, 87—133, 1911.

H. M. Randall, Some infrared spectra. Astrophys. Journ. **34**, 1—20, 1911.

F. J. Kasper, Messungen am Silberspektrum. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**, 53—62, 1911.

L. de Boisbaudran et **A. de Gramont,** Sur le spectre de glucinium et sur ses bandes dans diverses sources lumineuses. C. R. **158**, 318—321, 1911.

C. Auer v. Welsbach, Notiz über die Elemente des Thuliums. Zeitschr. f. anorg. Chem. **71**, 439—440, 1911.

H. Lamprecht, Das Bandenspektrum des Bleis. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**, 16—29, 33—52, 1911.

G. Hertz, Über das ultrarote Absorptionsspektrum der Kohlensäure in seiner Abhängigkeit vom Druck und Partialdruck. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 617—644, 1911.

W. H. Julius u. **B. J. van der Plaats,** Beobachtungen über anomale Dispersion des Lichtes in Gasen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**, 62 bis 67, 1911.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

B. E. Moore, On the magnetic separation of the spectral lines of calcium and strontium. Astrophys. Journ. **33**, 385—394, 1911.

P. P. Koch, Zur Frage der Dissymmetrie der Zeemanschen Tripletts. Bemerkung zu einer Veröffentlichung des Herrn Voigt. Ann. d. Phys. **35**, 1034—1036, 1911.

H. du Bois u. **G. J. Elias,** Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung bei selektiven Absorptions- und Fluoreszenzspektren. (Zweite Mitteilung.) Ann. d. Phys. **35**, 617—678, 1911.

A. Heurung, Untersuchungen über die magneto-optischen Effekte bei Chlor und Jod. Ann. d. Phys. **36**, 153—176, 1911.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

Ch. G. Barkla, The spectra of the fluorescent Röntgen radiations. Phil. Mag. **22**, 396—412, 1911.

Ch. A. Sadler, The transformation of the energy of homogenous Röntgen radiation into energy of corpuscular radiation. Phil. Mag. **22**, 447 bis 458, 1911.

W. H. Bragg, The mode of ionization by X-rays. Phil. Mag. **22**, 222 bis 223, 1911.

T. H. Laby and **P. Burbidge,** The nature of X-rays. Nat. **87**, 144, 1911.

H. Dember, Über eine Methode zur Erzeugung sehr weicher Röntgenstrahlen im äußersten Vakuum. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 601—606, 1911.

J. Schofield, The antikathodes of X-ray tubes. Nat. **87**, 215, 1911.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

K. Scheringa, Etwas über die Stellung der am häufigsten vorkommenden Elemente im periodischen System. Chem. Weekbl. **8**, 389—390, 1911.

A. van den Broek, The number of possible elements and Mendeléeffs „cubic" periodic system. Nat. **87**, 78, 1911.

Rayleigh, On Dr. Johnstone Stoney's logarithmic law of atomic weights. Proc. Roy. Soc. **85**, 471—473, 1911.

W. Biltz, Das System der Elemente auf Grund der periodischen Abhängigkeit von Schwingungszahl und Gewicht der Atome. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 670—675, 1911.

T. W. Richards, The fundamental properties of the elements. Electrician **67**, 811—813, 1911.

A. Werner, Theorie der Valenz. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 601—608, 1911.

C. G. Derick, Polarität der Elemente und Radikale, gemessen durch eine logarithmische Funktion der Ionisierungskonstante. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1152—1162, 1911.

C. G. Derick, Anwendung der Polarität, gemessen durch eine logarithmische Funktion der Ionisierungskonstante. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1181—1189, 1911.

K. Auwers u. **F. Eisenlohr,** Spektrochemische Untersuchungen. (Zweite Mitteilung.) Über Refraktion und Dispersion von Substanzen mit einem Paar konjugierter Doppelbindungen. Journ. f. prakt. Chem. **84**, 1—36, 1911.

K. Auwers u. **F. Eisenlohr,** Spektrochemische Untersuchungen. (Dritte Mitteilung.) Über Refraktion und Dispersion von Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern mit mehrfachen zusammengesetzten Konjugationen. Journ. f. prakt. Chem. **84**, 37—121, 1911.

H. Stobbe, Die Fulgide. I. Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der Fulgide. Lieb. Ann. **380**, 2—17, 1911.

P. Pascal, Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution. Bull. soc. chim. **8**, 809—812, 1911.

E. Grüneisen, Die Beziehungen zwischen Atomwärme, Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität fester Elemente. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 491—503, 1911.

J. Koenigsberger u. **W. J. Müller,** Bemerkung zu einer Bestimmung des Molekulardurchmessers und über minimale optische wirksame Schichtdicken. Phys. Zeitschr. **12**, 606, 1911.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

V. Ehrlich u. **F. Ruß,** Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon. Wien. Anz. **1911**, 367 bis 369.

A. V. Lipinski, Über Blausäurebildung im elektrischen Hochspannungslichtbogen. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 761—764, 1911.

J. Moscicki, Zu der Veröffentlichung von A. V. Lipinski: Über Blausäurebildung in der elektrischen Hochspannungsflamme. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 877, 1911.

A. Besson, Action de l'effluve sur le gaz ammoniac sec et humide. C. R. **152**, 1850—1852, 1911.

E. Besson, Sur la dissymétrie des ions positifs et négatifs relativement à la condensation de la vapeur d'eau. C. R. **153**, 250—254, 408, 1911.

F. L. Usher, Die chemische Einzelwirkung und die chemische Gesamtwirkung der α- und der β-Strahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 323—334, 1911.

C. Doelter, Die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Mineralien und die Natur der Mineralfärbungen. Monatsh. f. Chem. **32**, 299—318, 1911.

Niederstadt, Radiumfärbung anorganischer Körper. Elektrochem. Zeitschr. **18**, 131—133, 1911.

Herschfinkel, Action de l'émanation du radium sur les sels de thorium. C. R. **153**, 255—257, 1911.

W. Ramsay, Action du niton (émanation du radium) sur les sels de thorium. C. R. **153**, 373—374, 1911.

W. P. Jorissen u. **H. W. Woudstra,** Über die Wirkung von Radiumstrahlen auf Kolloide. Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Koll. **8**, 8—11, 1911. Chem. Weekbl. **7**, 941—948, 1911.

W. P. Jorissen et **H. W. Woudstra,** Sur l'action des rayons du radium sur les colloides. Arch. Néerl. **1**, 43—50, 1911.

W. v. Bolton, Über einige biologische Wirkungen des Thoriums. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 816—817, 1911.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

C. Russo, Anodische Lösungsgeschwindigkeit des Nickels in Normalschwefelsäure. Gazz. chim. ital. **40**, 491—508, 1910.

C. Russo, Vergleich zwischen der Lösungsgeschwindigkeit und der anodischen Polarisation des Nickels in Normalschwefelsäure. Gazz. chim. ital. **40**, 508—519, 1911.

C. Nicolescu, Beiträge zur Kenntnis der auf elektrochemischem Wege gewonnenen Oxydationsprodukte des Wismuts. 62 S. Diss. Techn. Hochschule Berlin 1911.

W. G. Mixter, Die Bildung von Aurihydroxyd an einer Goldanode. Verhalten des Aurihydroxyds beim Erhitzen. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 688—697, 1911.

J. W. Turrentine, Beiträge zur Elektrochemie der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Salze. I. Die Korrosion einiger Metalle in Stickstoffnatriumlösung. Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 803—828, 1911.

H. v. Wartenberg, Über Ozonbildung durch Wechselstromelektrolyse. Nach Versuchen von E. H. Archibald. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 812—816, 1911.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

E. Warburg, Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. Berl. Ber. **1911**, 746—754.

F. Weigert, Zur Einteilung der photochemischen Reaktionen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**, 1—15, 1911.

J. Plotnikow, Photochemische Studien. II. Über die Klassifikation der Lichtreaktionen. Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 472—481, 1911.

G. Ciamician e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. XX. Linc. Rend. **20**, 881—885, 1911.

H. Bierry et **J. Larguier des Bancels,** Action de la lumière émise par la lampe à mercure sur les solutions de chlorophylle. C. R. **153**, 124 bis 125, 1911.

G. Herrmann, Über die Verbindungsfähigkeit der Chloride von *Cu*, *Pb*, *Fe*, *Zn*, *Sn* und *Bi* und über die Verbindungsfähigkeit der Chloride, Bromide und Jodide von *Cu* und *Cd* und die Lichtempfindlichkeit ihrer Mischkristalle. Zeitschr. f. anorg. Chem. **71**, 257—302, 1911.

W. Chlopin, Über Bildung von Oxydatoren in Luft bei Wirkung ultravioletter Strahlen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 554—561, 1911.

A. Wigand, Die umkehrbare Lichtreaktion des Schwefels. Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 423—471, 1911.

A. Benrath, Über photochemische Reaktionen in wässerigen Lösungen. Lieb. Ann. **382**, 222—235, 1911.

A. Benrath, Über die Oxydationswirkung verdünnter Salpetersäure im Sonnenlicht. Journ. f. prakt. Chem. **84**, 324—328, 1911.

H. Klinger, Über Synthesen durch Sonnenlicht. Lieb. Ann. **382**, 211 bis 222, 1911.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Sur la photolyse des alcools, des anhydrides d'acides, des éthers-oxydes et des éthers-sels par les rayons ultraviolets. C. R. **153**, 383—386, 1911.

C. Schall, Über Demonstration photochemischer Wirkungen im ultravioletten Licht mittels sensibler Schichten und Messungen an denselben. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**, 89—116, 1911.

F. Schulze, Über Metallzerstäubung durch ultraviolettes Licht. 35 S. Diss. Berlin 1911.

A. P. H. Trivelli, Neuere Theorien der photochemischen Vorgänge in der Bromsilbergelatine-Platte. Jahrb. d. Rad. u. El. 8, 334—383, 1911.

J. Stark, Über das Schwärzungsgesetz der Normalbelichtung und über photographische Spektralphotometrie. Ann. d. Phys. **35**, 461—485, 1911.

J. Stark, Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn Leimbach zu meiner Untersuchung über das Schwärzungsgesetz der Normalbelichtung. Ann. d. Phys. **36**, 855—858, 1911.

G. Leimbach, Variiert p mit λ? Bemerkung zu der Arbeit des Herrn J. Stark über: „Das Schwärzungsgesetz der Normalbelichtung“. Ann. d. Phys. **36**, 198—202, 1911.

E. Stenger, Die Gradation von Bromsilbergelatineschichten im Ultraviolett. Phys. Zeitschr. **12**, 580—582, 1911.

C. Schell, Photographisch-photometrische Absorptionsmessungen an Jodsilber im ultravioletten Spektrum. Ann. d. Phys. **35**, 695—726, 1911.

W. Reinders, Studien über die Photohaloide. II. Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 356—366, 1911.

Chanoz, Des images révélées physiquement après fixage de la plaque au gélatinobromure d'argent irradiée. Actions isolées ou successives de la lumière et des rayons *X*. C. R. **152**, 1832—1834, 1911.

A. et **L. Lumière** et **A. Seyewetz,** Sur le développement des images photographiques après fixage. C. R. **153**, 102—104, 1011.

W. D. Bancroft, The photographic plate. VI. The latent image. Part II. Journ. phys. Chem. **15**, 551—579, 1911.

C. Jones, Relationship between the size of the particle and the colour of the image. Photogr. Journ. **51**, 159—172, 1911.

P. Metzner, Über „dunkle" Funken. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 612 bis 616, 1911.

K. Schaum, Über die sogenannten „dunklen" Funken. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 676—679, 1911.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

P. Gruner, Le processus radioactif de transformation. Arch. sc. phys. et nat. **31**, 509—515, 1911.

E. C. Snow, Note on the paper by Prof. E. Rutherford and H. Geiger on „The probability variations in distribution of α particles". Phil. Mag. **22**, 198—200, 1911.

E. Ebler u. **M. Fellner,** Über die Anreicherung und Isolierung radioaktiver Substanzen durch „fraktionierte Adsorption". Chem. Ber. **44**, 2332 bis 2338, 1911.

J. Joly, On a method of investigating the quantity of radium in rocks and minerals. Phil. Mag. **22**, 134—150, 1911.

J. Joly, Radiant matter. Proc. Dublin Soc. **13**, 73—88, 1911.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

W. Dunne, On the heat generated by radioactive substances. Sill. Journ. **31**, 257—268, 1911.

A. S. Eve, On the coefficient of absorption by air of the beta rays from radium *C*. Phil. Mag. **22**, 8—17, 1911.

J. Danysz, Sur les rayons β de la famille du radium. C. R. **153**, 339—341, 1911.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

E. Rutherford, Die Umwandlung des Radiums. Journ. Soc. Chem. Ind. **30**, 659—662, 1911.

E. Rutherford, Untersuchungen über die Radiumemanation: II. Die Umwandlungsgeschwindigkeit. Wien. Ber. **120**, 303—312, 1911.

B. B. Boltwood u. **E. Rutherford,** Die Erzeugung von Helium durch Radium. Wien. Ber. **120**, 313—336, 1911.

G. N. Antonoff, The disintegration products of uranium. Phil. Mag. **22**, 419—432, 1911.

A. Piutti, Über die Gegenwart von Helium in den Autuniten und über die Lebensdauer des Ioniums. Le Rad. **8**, 204—205, 1911.

M. S. Leslie, Sur le poids moléculaire de l'émanation du thorium. C. R. **153**, 328—330, 1911.

E. Rutherford, Radioactivity of thorium. Journ. Röntgen Soc. **7**, 28—29, 1911.

H. Geiger, The transformation of the actinium emanation. Phil. Mag. **22**, 201—204, 1911.

F. S. Loring, The atomic weight of actinium. Chem. News **104**, 59, 1911.

A. J. Lotka, On the ratios which the amounts of substances in radioactive equilibrium bear to one another. Phil. Mag. **22**, 353—354, 1911.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

Ch. Moureu, Recherches sur les gaz rares des sources thermales, leurs enseignements concernant la radioactivité et la physique du globe. Bull. soc. chim. **9**, I—XXV, 1911.

O. Scarpa, Analyse der Radioaktivität einiger Thermalwässer der Insel Ischia. Gazz. chim. ital. **40**, 285—321, 1910.

A. Bernini, Sulla radioattività dei gas emananti dalle sorgenti termali di S. Saturnino (Benetotti-Sardegna). Cim. **1**, 455—461, 1911.

P. Mesernitzki, Über die Radioaktivität einiger russischer Mineralquellen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 255, 1911.

K. v. Luck, Beiträge zur Kenntnis radioaktiver Bestandteile von natürlichen Wässern. 35 S. Diss. Erlangen 1910.

C. Porlezza e **G. Norzi,** Sul tufo radioattivo di Fiuggi — gas occlusi — contenuto in radio ed uranio. Linc. rend. **20**, 935—939, 1911.

C. Porlezza e **G. Norzi,** Concentrazione dell' emanazione radioattiva dei gas dei soffioni boraciferi mediante il carbone a bassa temperatura. Linc. Rend. **20**, 932—934, 1911.

A. Steichen and **H. Sierp,** On the radioactivity of some thermal springs in the Bombay presidency. Bombay Med. and Phys. Soc. Trans. **15**, No. 1, 1911.

A. Piutti, Über die Gegenwart von Helium in den Autuniten und über die Lebensdauer des Ioniums. Le Rad. **8**, 204—205, 1911.

J. Joly, The age of the earth. Phil. Mag. **22**, 357—380, 1911.

J. C. Sanderson, The probable influence of the soil on local atmospheric radioactivity. Sill. Journ. **32**, 169—184, 1911.

C. Runge, Über die Radioaktivität der Luft auf dem offenen Meere. Gött. Nachr. **1911,** 99—109.

S. Kinoshita, S. Nishikawa and **S. Ono,** On the amount of the radioactive products present in the atmosphere. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **6**, 92—111, 1911.

Autoren- und Sachregister.

(O. = Originalabhandlung, B. = Bericht.)

Druck von August Pries in Leipzig.








QC1
J3
233945
Jahrbuch
v. 8



